

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Thiago Yuri Barreto de Oliveira

OXIDAÇÃO DO GLICEROL COM ÍONS PRATA EM BAIXAS TEMPERATURAS

Natal/RN

2018

Thiago Yuri Barreto de Oliveira

OXIDAÇÃO DO GLICEROL COM ÍONS PRATA EM BAIXAS TEMPERATURAS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Química.

Área de concentração: Catálise.

Orientador: Luiz Henrique da Silva Gasparotto

Co-orientador: Tiago Pinheiro Braga

Natal/RN

2018

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN
Sistema de Bibliotecas - SISBI
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Central Zila Mamede

Oliveira, Thiago Yuri Barreto de.

Oxidação do glicerol com íons prata em baixas temperaturas /
Thiago Yuri Barreto de Oliveira. - 2018.
68 f.: il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande
do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Programa de Pós-
Graduação em Química. Natal, RN, 2018.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Henrique da Silva Gasparotto.

Coorientador: Prof. Dr. Tiago Pinheiro Braga.

1. Oxidação do glicerol - Dissertação. 2. Baixas temperaturas
- Dissertação. 3. Íons prata - Dissertação. 4. Taxa de conversão
do glicerol - Dissertação. 5. Seletividade - Dissertação. I.
Gasparotto, Luiz Henrique da Silva. II. Braga, Tiago Pinheiro.
III. Título.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus pela oportunidade de poder crescer profissionalmente, e por Ele me dá sabedoria e discernimento durante todo o mestrado.

Em segundo lugar, agradeço à minha família que sempre me apoiou me dando conselhos e provendo minhas necessidades pessoais, tanto às relacionadas ao ramo escolar quanto acadêmico. Em especial à minha esposa, Fatima Regina, que nunca me desamparou e que foi de extrema importância nessa etapa final do curso de Pós-graduação.

Agradeço aos meus amigos de trabalho dos laboratórios, em especial os que dividiam o mesmo espaço comigo no Laboratório de Eletroquímica e Nanopartículas Aplicadas (LENA): Leandro, Raiane, Eryka, Anderson e Heloisa. Pode não parecer, mas nossas conversas de cunho científico e momentos de descontração foram bastante importantes para mim nesse tempo de mestrado. Também sou grato ao Grupo de Pesquisa Química Biológica e Quimiometria (QBQ) por ter me recebido como membro e pelas reuniões/apresentações de grupo, as quais traziam temas que foram muito significativos para o meu aprimoramento de conteúdos científicos. Um agradecimento especial a Camilo, Fernanda, Leomir, Daniel e Ingrid, que são membros desse grupo. Agradeço ao Laboratório de Peneiras Moleculares (LABPEMOL) e ao Núcleo de Processamento Primário e Reuso de Água Produzida e Resíduos (NUPPRAR), pelo fornecimento do espaço para o desenvolvimento das análises.

Um agradecimento especial aos meus orientadores, Prof. Luiz Henrique da Silva Gasparotto e Prof. Tiago Pereira Braga, que com muita paciência me ajudaram nessa curta, mas ao mesmo tempo, longa estrada.

E por fim, mas não menos importante, agradeço a CAPES, pelo fornecimento da bolsa de estudo, o que sem ela, não seria possível a realização desse mestrado.

RESUMO

O glicerol é um composto de alta funcionalidade que apresenta três grupos hidroxilas em sua estrutura, e é por isso que em seu processo de oxidação muitos produtos de alto valor agregado podem ser formados. O principal objetivo deste trabalho foi realizar a oxidação catalítica do glicerol em baixas temperaturas via catálise homogênea. O processo, realizado em catálise básica e solução aquosa, teve como agente oxidante os íons prata. Estudou-se como a variação das concentrações iniciais dos reagentes, o pH e a temperatura influenciam na taxa de conversão do glicerol nos produtos formados e na seletividade a esses produtos. Essa taxa de conversão e seletividade foram calculadas por meio de Cromatografia Gasosa; a identificação dos produtos de oxidação catalítica do glicerol foi feita por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência; e por meio de Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma, foi calculado o percentual de consumo dos íons prata a prata metálica. Para esta análise, os resultados apontam que nove das dezessete amostras obtiveram percentuais de consumo acima de 90%, o que garantiu uma retirada significativa desses íons do meio. Alguns resultados da Cromatografia Gasosa apontam para uma relação inversamente proporcional entre a taxa conversão do glicerol em seus produtos de oxidação e a seletividade a esses produtos. Foi possível observar que em três amostras, as quais tinham a concentração inicial de glicerol baixa, a taxa de conversão foi de 100%, constatando assim que o glicerol, em alta quantidade, inibe seu próprio processo de oxidação. A identificação dos produtos mostrou o ácido mesoxálico como produto majoritário deste estudo, com seletividade acima de 84% para todas as amostras.

Palavras chave: Oxidação do glicerol. Baixas temperaturas. Íons prata. Taxa de conversão do glicerol. Seletividade.

ABSTRACT

Glycerol is a highly functional compound that has three hydroxyl groups in its structure, which is why in its oxidation process many high value-added products can be formed. The main objective of this work was to perform the catalytic oxidation of glycerol at low temperatures through homogeneous catalysis. The process, carried out in basic catalysis and aqueous solution, had as its oxidizing agent the silver ions. It was studied how the variation of the initial concentrations of the reactants, the pH and the temperature influence in the conversion rate of the glycerol in the products formed and in the selectivity to those products. This conversion rate and selectivity were calculated by Gas Chromatography; the identification of the products of catalytic oxidation of glycerol was made by High Performance Liquid Chromatography; and by means of Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, the consumption percentage of silver ions to metal silver was calculated. For this analysis, the results indicate that nine of the seventeen samples obtained consumption percentages above 90%, which guaranteed a significant withdrawal of these ions from the medium. Some results of Gas Chromatography point to an inversely proportional relation between the conversion rate of glycerol in its oxidation products and the selectivity to these products. It was observed that in three samples, which had the low glycerol initial concentration, the conversion rate was 100%, thus confirming that, in high quantity, glycerol inhibits its own oxidation process. The identification of the products showed mesoxalic acid as the major product of this study, with selectivity above 84% for all samples.

Keywords: Glycerol oxidation. Low temperatures. Silver Ions. Conversion rate of glycerol. Selectivity.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

[Ag⁺]	Concentração inicial de íons prata.
[Gli]	Concentração inicial de glicerol.
Ag⁺	Íons prata.
Ag⁰	Prata metálica.
CG	Cromatografia Gasosa.
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
ICP-OES	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma (do inglês, <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i>).

LISTA DE FIGURAS

- Figura 01** – Esquema representativo da reação de formação de biodiesel e do glicerol.
- Figura 02** – Resumo gráfico das etapas experimentais e possível recuperação dos íons prata.
- Figura 03** – Representação genérica dos tipos de álcoois.
- Figura 04** – Exemplo de mecanismo para a oxidação de álcool primário à aldeído.
- Figura 05** – Tradicionais aplicações do glicerol em indústrias.
- Figura 06** – Alguns dos produtos de oxidação do glicerol.
- Figura 07** – Estrutura do ácido mesoxálico.
- Figura 08** – Representação da instrumentalização de análise para CG.
- Figura 09** – Ilustração da instrumentalização de análise para ICP-OES.
- Figura 10** – Esquema do procedimento reacional para a oxidação do glicerol.
- Figura 11** – Efeito dos principais fatores sobre a taxa de conversão de glicerol.

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 01 – Valores de taxa de conversão do glicerol para todas as amostras.

Gráfico 02 – Seletividade aos produtos da amostra 05.

Gráfico 03 – Seletividade aos produtos da amostra 07.

Gráfico 04 – Seletividade aos produtos da amostra 11.

Gráfico 05 – Seletividade aos produtos da amostra 01.

Gráfico 06 – Seletividade aos produtos da amostra 13.

Gráfico 07 – Seletividade aos produtos da amostra 15.

Gráfico 08 – Seletividade aos produtos da amostra 09.

Gráfico 09 – Seletividade aos produtos da amostra 10.

Gráfico 10 – Superfície de resposta para glicerol e prata.

Gráfico 11 – Superfície de resposta para temperatura e pH.

Gráfico 12 – Superfície de resposta para prata e temperatura.

Gráfico 13 – Superfície de resposta para pH e glicerol.

Gráfico 14 – Superfície de resposta para temperatura e glicerol.

Gráfico 15 – Superfície de resposta para prata e pH.

Gráfico 16 – Curva de calibração para CLAE.

Gráfico 17 – Cromatograma de identificação da amostra A.

Gráfico 18 – Cromatograma de identificação da amostra B.

Gráfico 19 – Cromatograma de identificação da amostra C.

Gráfico 20 – Seletividades na identificação dos produtos.

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 – Comparativo entre os preços do glicerol e alguns de seus produtos de oxidação.

Tabela 02 – Parâmetros experimentais adotados.

Tabela 03 – Distribuição dos níveis gerada pelo planejamento experimental.

Tabela 04 – Condições reacionais para a identificação dos produtos.

Tabela 05 – Resultados de ICP-OES.

SUMÁRIO

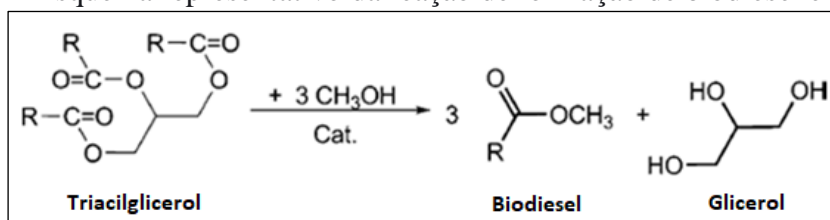
1.	INTRODUÇÃO.....	11
2.	OBJETIVOS.....	14
2.1.	OBJETIVOS GERAIS.....	14
2.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	14
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
3.1.	REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DE ÁLCOOIS.....	15
3.2.	O GLICEROL.....	17
3.3.	OXIDAÇÃO CATALÍTICA.....	19
3.4.	ÁCIDO MESOXÁLICO.....	21
3.5.	CROMATOGRAFIA GASOSA (CG).....	22
3.6.	CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA (CLAE).....	24
3.7.	ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA (ICP-OES).....	24
3.8.	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	25
4.	METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	28
4.1.	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	28
4.2.	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	30
4.3.	ANÁLISE POR ICP-OES.....	31
4.4.	ANÁLISE POR CG.....	32
4.5.	ANÁLISE POR CLAE.....	34
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
5.1.	INDÍCIOS REACIONAIS.....	37
5.2.	PERCENTUAL DE CONSUMO DOS ÍONS PRATA.....	38
5.3.	QUANTIFICAÇÃO POR CG.....	42
5.4.	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	51
5.5.	IDENTIFICAÇÃO POR CLAE.....	58
6.	CONCLUSÃO.....	64
	REFERÊNCIAS.....	66

1. INTRODUÇÃO

A redução constante na quantidade de combustíveis fósseis, devido ao grande uso dessa matéria prima nos últimos tempos, tem inspirado as linhas de pesquisas acadêmicas e indústrias para encontrar fontes de energias alternativas que sejam renováveis, tais como os biocombustíveis (KATRYNIOK et al, 2011).

O glicerol (1,2,3-propanotriol) é o coproduto da reação de produção de biodiesel a partir da transesterificação do triacilglicerol (como representado na Figura 01), se mostrando um composto muito versátil e bastante funcional, tendo em vista que em sua estrutura existem três grupos hidroxilas (VILLA et al, 2015), cada um ligado a um dos carbonos, tornando estes átomos altamente suscetíveis a sofrer ataques nucleofílicos.

Figura 01 – Esquema representativo da reação de formação de biodiesel e do glicerol.

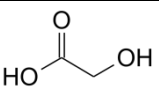
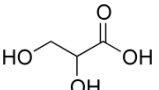
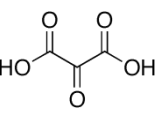
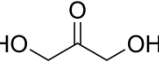
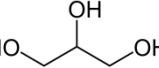


Fonte: adaptada de Katryniok et al (2011).

Na busca por combustíveis mais amigáveis ao meio ambiente, o biodiesel surge como uma solução muito viável. Todavia, devido à alta produção deste biocombustível, gerou-se um acúmulo de seu inevitável coproduto nas indústrias (VILLA, 2015; KATRYNIOK, 2011), fazendo com que o valor agregado do glicerol caísse. A partir de então, este composto tem sido objeto de estudo em muitos trabalhos, principalmente nos que realizam sua oxidação catalítica. Visto que a oxidação do glicerol é capaz de gerar um número grande de produtos e que estes apresentam alto valor agregado, este tri-álcool é considerado uma ótima plataforma reacional.

A título de comparação, a Tabela 01 a seguir trás os preços por grama do glicerol e de alguns de seus produtos de oxidação do glicerol.

Tabela 01 – Comparativo entre os preços do glicerol e alguns de seus produtos de oxidação.

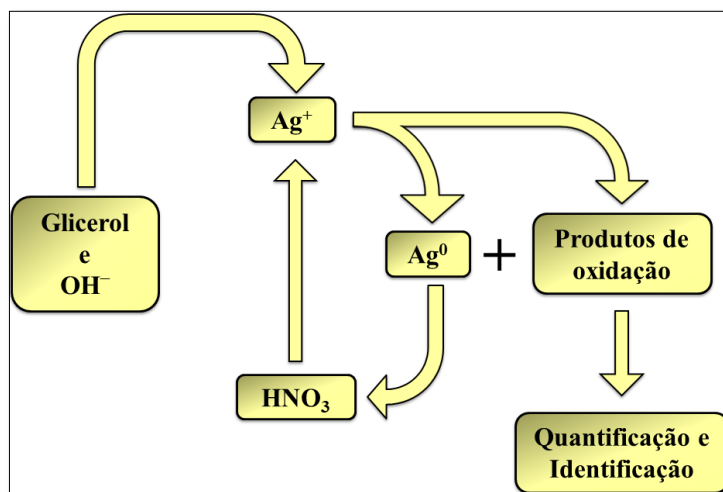
Composto	Fórmula estrutural	Preço (R\$/g)
Ácido glicólico		8,48
Ácido glicérico		15,50
Ácido mesoxálico		44,60
Dihidroxiacetona		246,00
Glicerol		0,32

Fonte: autoria própria. Valores retirados do site da Sigma Aldrich.

A escolha para a utilização dos íons prata (Ag^+) como agente oxidante nesse tipo de reação não foi aleatória, tendo em vista que a redução desses íons gera a prata metálica (Ag^0) e que é possível ter a regeneração desse reagente, pois após um processo de filtragem seguido de uma secagem das amostras, o precipitado Ag^0 sofre oxidação e volta a ser Ag^+ em banho de ácido nítrico (HNO_3), por exemplo. Neste trabalho não foi realizado esse reaproveitamento do reagente oxidante, mas destacasse aqui a possibilidade de reutilizá-lo, tanto em trabalhos seguintes quanto numa aplicabilidade industrial. Neste estudo, além da quantidade inicial de glicerol e dos Ag^+ , outros dois fatores reacionais foram analisados: efeito da temperatura e do pH.

A Figura 02 ilustra a possível recuperação dos Ag^+ do meio e reutilização do mesmo, e também resume a metodologia experimental utilizada neste trabalho.

Figura 02 – Resumo gráfico das etapas experimentais e possível recuperação dos íons prata.



Fonte: autoria própria.

Como justificativas para este trabalho são possíveis citar: 01) a utilização de um íon metálico barato e de fácil aquisição industrial como agente oxidante; 02) esta possível recuperação dos íons metálicos, algo que é de interesse industrial; e 03) a proposta de uma rota experimental simples para a oxidação do glicerol em produtos de maior valor agregado.

Além disso, como uma inovação científica, é apresentado um processo catalítico ocorrendo em baixas temperaturas (inclusive ambiente) e com valores altos tanto na taxa de conversão do glicerol (três das dezessete amostras com 100%) quanto na seletividade ao ácido mesoxálico (acima de 84%) para todas as amostras.

2. OBJETIVOS

2.1.OBJETIVO GERAL:

- Realizar o processo de oxidação do glicerol em baixas temperaturas buscando valores significativos em termos da taxa de conversão do glicerol e na seletividade á produtos de oxidação.

2.2.OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- Analisar como os fatores reacionais (pH, temperatura e concentração inicial dos reagentes) interferem na taxa de conversão do glicerol em produtos de oxidação, bem como na seletividade a estes produtos;
- Analisar o efeito causado pelos íons prata como agente oxidante;
- Calcular a taxa de conversão e a seletividade por meio da técnica de Cromatografia Gasosa;
- Identificar quais são os produtos de oxidação por meio da técnica Cromatografia Líquida de Alta Eficiência;
- Calcular o percentual de consumo dos íons prata por meio da técnica de Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta etapa serão apresentados tópicos importantes para o entendimento deste trabalho, bem como da reação de oxidação do glicerol. Em primeiro lugar será mostrado como se caracteriza a função álcool da química orgânica e quais são as suas classificações. Em seguida, será apresentado um breve histórico falando sobre a importância do glicerol no ramo econômico devido a sua alta aplicabilidade industrial, principalmente pelo seu processo de oxidação. Depois será apresentado como esta oxidação vem sendo estudada por diversos grupos de pesquisa na área de catálise, sempre buscando altos valores de seletividades aos produtos e na taxa de conversão do reagente.

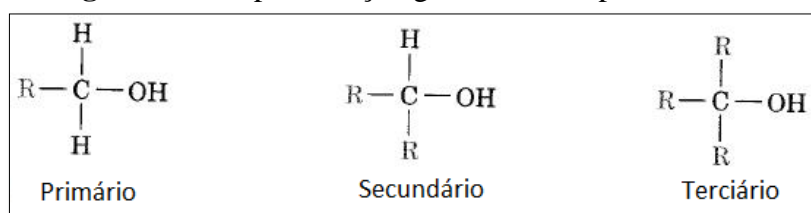
Por conseguinte, será apresentado um dos produtos de oxidação do glicerol que foi possível identificar neste estudo e a sua importância na área industrial devido ao seu alto valor agregado. Em continuidade, serão apresentadas breves explicações sobre as técnicas utilizadas neste trabalho: Cromatografia Gasosa (CG), Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) e Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma (ICP-OES – do inglês, *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*). E por fim, uma explicação sobre planejamento experimental e a importância de seu uso em estudos que envolvem diferentes parâmetros e condições reacionais.

3.1. REAÇÕES DE OXIDAÇÃO DE ÁLCOOIS

A função orgânica álcool é caracterizada pela presença do grupo hidroxila (OH) na estrutura molecular do composto quando ligada a um átomo de carbono saturado (ou seja, um carbono que só apresente ligações simples). O carbono em que a hidroxila esteja ligada é chamado de carbono alfa. Quando a hidroxila está ligada a um carbono primário, o composto é classificado como álcool primário. De forma semelhante ocorre com os álcoois secundários e terciários.

A Figura 03 trás uma representação genérica para álcoois primário, secundário e terciário.

Figura 03 – Representação genérica dos tipos de álcoois.



Fonte: autoria própria.

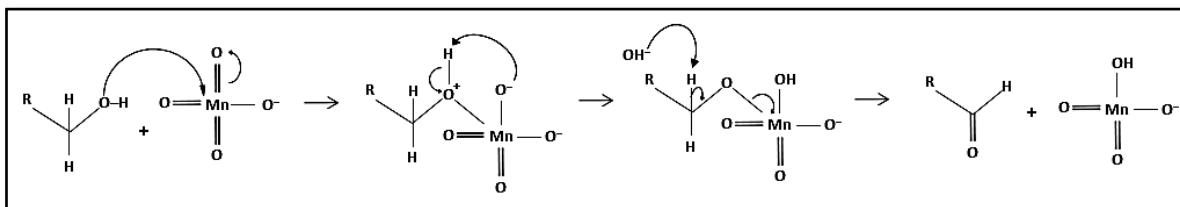
Dentre os tipos de reação que os álcoois podem sofrer, as de oxidação são consideradas uma das mais importantes, pois é a partir delas que compostos de carbonila podem ser formados. Os compostos carbonilados apresentam em sua estrutura um carbono ligado a oxigênio por dupla ligação, e por esse oxigênio ser mais eletronegativo, ele atrai a densidade eletrônica da ligação para si, deixando o carbono com um alto caráter eletrofílico, tornando essa classe de compostos muito reativa (McMURRY, 2011, p. 589-591).

A oxidação de álcoois primários e secundários é suscetível à ocorrência. Em contrapartida, para que a oxidação dos álcoois terciários ocorra são necessárias condições reacionais específicas, o que torna esses compostos não muito reativos a esse tipo de reação. Essa diferença existe devido ao tipo de mecanismo pelo qual essas reações ocorrem. A oxidação dos álcoois primários gera primeiramente aldeídos, e em seguida, o aldeído é oxidado a ácido carboxílico (ou a dióxido de carbono – CO_2 – a depender da quantidade de carbonos que o composto tenha). Já a oxidação de álcoois secundários gera cetonas.

A primeira etapa das reações de oxidação ocorre com a abstração do hidrogênio da hidroxila, seguida da perda de um hidrogênio que esteja ligado ao carbono alfa. Esta é a razão pela qual a oxidação dos álcoois terciários ser menos evidenciada – eles não apresentam esse hidrogênio do carbono alfa que deve ser removido.

Muitos reagentes já são conhecidos por causar a oxidação de álcoois primários e secundários, dentre eles é possível citar: o permanganato de potássio, trióxido de cromo e dicromato de sódio (BRUCE, 2006, p. 263-265). A Figura 04 a seguir apresenta um mecanismo reacional como exemplo para a oxidação de álcoois primários até aldeídos com o íon permanganato.

Figura 04 – Exemplo de mecanismo para a oxidação de álcool primário a aldeído.



Fonte: autoria própria.

Tendo em vista que existe toda essa gama de compostos que podem ser produzidos a partir da oxidação de álcoois primários e secundários, percebe-se que os compostos que têm em sua estrutura tanto carbonos primários quanto secundários, são considerados bons

precursores reacionais. Esta é uma das características do glicerol, o foco de estudo deste trabalho.

3.2.O GLICEROL

A sociedade moderna acomodou-se com o uso constante de produtos oriundos do petróleo e a desfrutar do conforto oferecido por essa matéria prima no uso do cotidiano. Porém, o problema maior é que o petróleo se trata de uma fonte não renovável. O constante aumento do consumo dessa fonte de energia favorece as mudanças climáticas pelo aquecimento da atmosfera. Como dependem da combustão dos derivados do petróleo (gasolina, diesel etc.), os meios de transporte motorizados são os maiores responsáveis pela emissão de poluentes. Aproximadamente 25% de toda energia produzida no mundo no ano de 1999, foi oriunda do petróleo. No Brasil esse dado se torna mais alarmante no ano de 2003, quando o uso dos derivados de petróleo chegou a gerar 50% de toda a energia produzida no país (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009).

Passou-se então a pesquisar fontes de energia alternativa que fossem menos agressivas ao meio ambiente e que apresentassem uma relação harmoniosa com o desenvolvimento sustentável. Então, veio a descoberta dos biocombustíveis, os quais apresentam uma redução considerável na emissão de gases à atmosfera e trás benefícios não só sociais, mas também agrícolas. O biodiesel é um dos biocombustíveis derivados de fontes renováveis, como óleos vegetais e gorduras animais, e pode ser definido como uma fonte biodegradável que apresenta uma emissão significativamente menor de gases poluentes à atmosfera se comparado à queima de combustíveis fósseis (GONÇALVES; PEREZ; ÂNGELO, 2009).

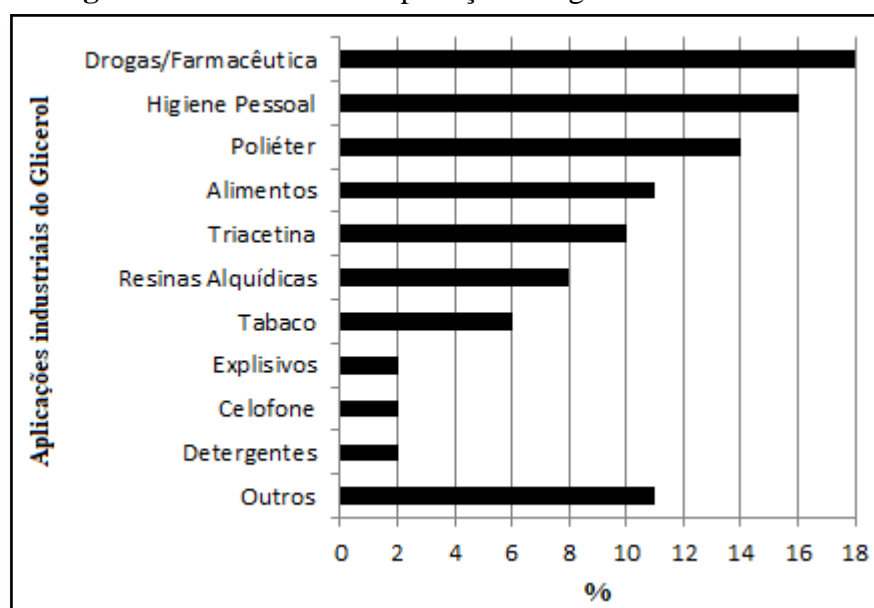
A partir de então, o uso do biodiesel aumentou consideravelmente e as indústrias passaram a produzi-lo em larga escala. Como já foi apresentado, o biodiesel é produzido a partir da transesterificação do triacilglicerol e nessa reação aparece um coproduto, que é o glicerol. Então, devido à alta produção dessa fonte renovável, um grande acúmulo de glicerol começou a ocorrer nas indústrias, causando uma desvalorização desse composto.

Estudos mostram que é de extrema importância buscar, de forma efetiva, consumir esse glicerol para que assim a produção do biodiesel tenha um aumento econômico, causando uma maior produção e uma maior utilização dessa fonte alternativa de energia. De acordo com Villa e seus colaboradores, nos últimos dez anos o glicerol vem sendo utilizado como uma excelente plataforma reacional para a produção de produtos de alto valor agregado (VILLA et al, 2015).

Devido às suas características físicas e químicas, o glicerol é umas das substâncias conhecidas com mais de mil formas de uso e aplicações. Produtos alimentícios e de higiene, drogas e cosméticos são alguns dos produtos em que o glicerol é usado como constituinte ou faz parte do processo de produção (PAGLIARO; ROSSI, 2010); pode ser aplicado ainda na área da Microbiologia, na qual pode atuar como um inibidor de ações fungicidas. Logo, por se tratar de um composto altamente versátil, pode ser aplicado em diversas áreas (LIND et al, 2011).

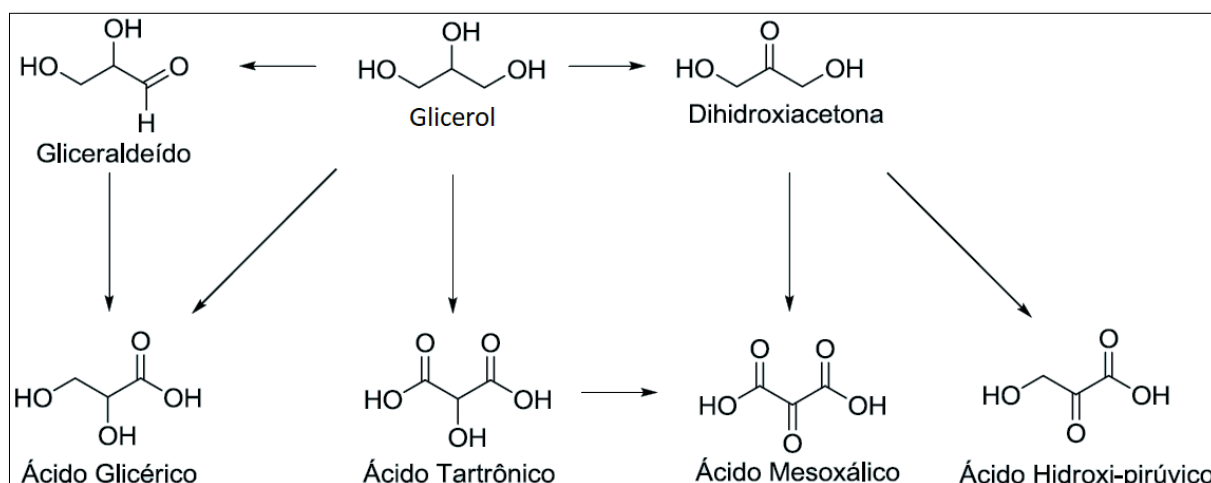
A Figura 05 a seguir apresenta algumas das principais aplicações industriais do glicerol.

Figura 05 – Tradicionais aplicações do glicerol em indústrias.



Fonte: adaptado de Monteiro, M. R et al. 2018.

Essa versatilidade do glicerol é devido à presença dos três grupos hidroxilas presente em sua estrutura. A Figura 06 a seguir ilustra essa gama de produtos de alto valor agregado que podem ser obtidos pelo processo de oxidação do glicerol.

Figura 06 – Alguns dos produtos de oxidação do glicerol.

Fonte: adaptada de Mota e Pestana (2011).

A presença do grupo hidroxila na molécula a torna muito suscetível à ocorrência de reações de oxidação. Nota-se que neste composto há dois carbonos primários (que estão nas pontas da cadeia) e um carbono secundário (no centro), dessa forma é uma molécula que pode sofrer tanto reações para formação de aldeídos e ácidos carboxílicos, quanto para formação de cetonas.

A oxidação seletiva do glicerol é uma área que vem crescendo em termos de intensa pesquisa, uma vez que permite uma diminuição de gastos com reagentes caros na produção de compostos de alto valor agregado, o que é tanto um benefício ambiental quanto econômico (DIMITRATOS et al, 2016).

O glicerol proveniente do biodiesel é considerado uma biomassa, pois se trata de uma matéria orgânica com origem vegetal ou animal. As reações mais utilizadas para o processamento de biomassas são: hidrólise, desidratação, isomerização, condensação de aldol, reformagem, hidrogenação e oxidação (CHHEDA; HUBER; DUMESIC, 2007). Especificamente, a oxidação do glicerol é uma maneira inteligente para se obter produtos de maior valor agregado. Estudos estão voltados para a catálise dessa reação, a fim de se obter uma maior seletividade a esses produtos.

3.3.OXIDAÇÃO CATALÍTICA

Catalisadores são espécies químicas que influenciam na velocidade da reação abaixando a sua energia de ativação, tornando-a mais suscetível de ocorrer. É um composto que sofre modificação química no processo da reação, porém sempre é regenerado no final do processo. A catálise pode ser realizada de duas maneiras: heterogênea e homogênea. A

principal diferença está na semelhança, ou não, entre o estado físico do catalisador e do meio reacional. A catálise heterogênea se caracteriza pelo uso de um catalisador com estado físico diferente do meio reacional em que se encontra. Já a catálise homogênea é caracterizada pelo uso de um catalisador com estado físico igual ao do meio reacional (ATKINS; DE PAULA, 2013, p. 402).

O estudo da oxidação de compostos já vem sendo feito tanto para a catálise heterogênea quanto para a homogênea. Como exemplo da catálise heterogênea atuando neste tipo de reação, Serov e seus colaboradores, em seu trabalho sobre a atividade eletrocatalítica do paládio dopado ao cobre na oxidação de combustíveis oxigenados, comprovou que o glicerol, dentre outros compostos, sofria a oxidação de forma muito mais rápida e eficiente, pois haveria uma forte interação dos grupos hidroxila ao material catalítico, favorecendo assim duas etapas importantes no mecanismo reacional da eletro-oxidação: 01) a adsorção do composto na superfície do catalisador; e 02) a dessorção dos produtos formados (SEROV et al, 2016).

Já foi evidenciado em muitos trabalhos que a utilização do meio básico no processo de oxidação do glicerol tem um impacto significativo no valor da sua taxa de conversão. Outro trabalho que estudou esse tipo de processo mostrou que nanoesferas de carbono ativadas com soluções básicas e nanopartículas de paládio funcionaram de maneira eficaz para a catálise aeróbica da oxidação do glicerol formando seus possíveis produtos (YAN et al, 2016).

Liam e seus colaboradores, em seu trabalho sobre a catálise homogênea da oxidação do glicerol, estudaram como taxa de conversão deste triálcool era influenciada com diferentes compostos à base de irídio. Esse estudo mostrou a importância do meio básico para esta reação (concentrações elevadas de íons hidroxilas – 0,1 a 8mol.L⁻¹) e todos os seus experimentos ocorreram em elevadas temperaturas – de 70 a 150°C. O principal objetivo deles foi alcançado: valores significativos na seletividade ao ácido láctico, todos acima de 95%, com a taxa de conversão de glicerol em algumas amostras próximo de 68% (SHARNINGHAUSEN et al, 2014).

Os catalisadores formados pelo metal de prata são ótimos na oxidação de álcoois e de outros compostos em fase gasosa. É possível citar dois trabalhos, o de Gleaves e o de Veen e seus respectivos colaboradores, os quais estudaram a oxidação do etileno e do metanol, respectivamente e obtiveram bons resultados (GLEAVES et al, 1990; VEEN, HINRICHSSEN, MUHLER, 2002). Alguns trabalhos mostram que sais de prata podem ser usados para atuar como agentes oxidantes trazendo boas seletividades, demonstrando assim seu alto potencial para reações de oxidação em fase líquida também (MITSUDOME et al, 2008). Na área da

catálise homogênea, mais especificamente em fase líquida, não há muitos estudos mostrando a atuação desse metal na oxidação de álcoois (BEIER, HANSEN, GRUNWALDT, 2009).

Outro trabalho que estudou a atuação da prata, juntamente com o paládio, suportados em pedra-pomes, na oxidação seletiva do álcool benzílico em fase líquida, mostrou um efeito catalítico benéfico, devido a uma densidade eletrônica modificada no metal suportado. O estudo foi realizado tanto com o sistema bimetálico, quanto com os metais separadamente a fim de avaliar a seletividade aos produtos e fornecer provas para um possível mecanismo de reação (LIOTTA et al, 2001).

Em seu trabalho sobre a oxidação do álcool benzílico com nanopartículas de prata dopadas ao óxido de manganês, Adil e seus colaboradores mostram a importância da temperatura no processo catalítico. Seus resultados foram melhores quando a calcinação do catalisador ocorreu em altas temperaturas (de 400°C a 500°C), mostraram também que a cinética da reação é intrinsicamente relacionada com a temperatura, a qual foi de 100°C. Comprovando assim que algumas reações de oxidação catalítica exigem temperaturas elevadas tanto para a preparação do catalisador quanto para a reação em si (ADIL et al, 2013).

Outro trabalho que estudou a oxidação seletiva do glicerol com catálise homogênea foi o de Ciriminna e Pagliaro. Eles utilizaram o (2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-il) oxilo (conhecido como TEMPO) como catalisador e hipoclorito de sódio (NaOCl) como agente oxidante. Foi observado por eles que a conversão do glicerol ao ácido mesoxálico ocorreu em torno de 30 minutos, e que os compostos intermediários (como dihidroxiacetona e ácido tartrônico) foram convertidos também a esse ácido. Após 3 horas de reação eles obtiveram 98% de seletividade deste produto. Além disso, o catalisador adotado neste estudo chegou a ser reutilizado sete vezes sem perder a sua atividade catalítica (CIRIMINNA, R.; PAGLIARO, M., 2003).

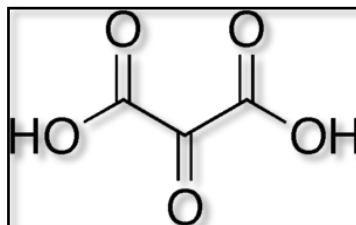
A seletividade à produtos e a taxa de conversão do glicerol varia muito de acordo com as condições reacionais (a proporção entre o glicerol e o catalisador, temperatura, escolha do solvente, tipo de catálise etc.), e principalmente, com a escolha do método de análise, o qual deve estar de acordo com o tipo de catalisador a ser utilizado (BELTRÁN-PRIETO, J. C.; KOLOMAZNÍK, K.; PECHA, J., 2013).

3.4. ÁCIDO MESOXÁLICO

O ácido mesoxálico, o produto final da oxidação do glicerol antes de formar os óxidos de carbono, é um composto com alto valor agregado e altamente reativo devido à presença de dois grupos funcionais carboxilas e um carbonila em sua estrutura como está representa na Figura 07 a seguir. Este ácido pode ser sintetizado de três maneiras diferentes: pela hidrólise

do aloxano com o hidróxido de bário; pelo aquecimento do ácido cafeico na presença de acetato de chumbo; e a partir do glicerol, pela oxidação do ácido tartrônico (KATRYNIOK et al, 2011).

Figura 07 – Estrutura do ácido mesoxálico.



Fonte: autoria própria.

Para esta última rota de síntese do ácido mesoxálico, Katryniok e seus colaboradores estudaram a combinação de dois diferentes catalisadores, um para cada etapa da síntese. Primeiro a oxidação do glicerol a ácido tartrônico e depois a oxidação deste à ácido mesoxálico (KATRYNIOK et al, 2011).

3.5.CROMATOGRAFIA GASOSA (CG)

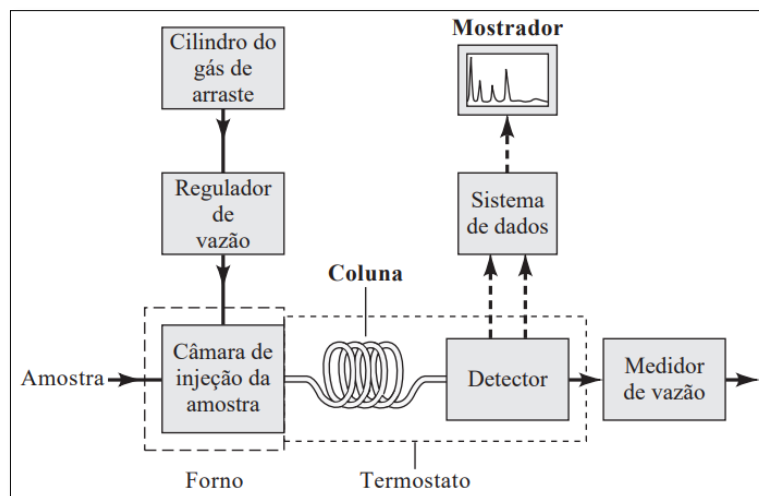
A cromatografia, de forma geral, é uma técnica poderosa para a separação, identificação/determinação e quantificação de produtos químicos em misturas, através da interação entre esses produtos e uma coluna de separação. Existem vários métodos específicos de análise em cromatografia, porém, independente do tipo, um fator é comum a todos: a necessidade de uma fase estacionária e de uma fase móvel. A fase estacionária seria a coluna de separação por onde os compostos passam e sofrem interações. Essas interações – nas quais o princípio químico está na polaridade das moléculas – se dão de forma diferente para cada composto, de modo que uns saem da coluna mais rapidamente e outros são mais demorados. A fase móvel, também chamada de eluente, seria uma espécie química que não sofre interação com a fase estacionária e é responsável pelo transporte/arraste dos compostos pela coluna até o detector.

A saída dos compostos da coluna para o detector é monitorada pelo tempo de retenção dos compostos, o qual representa o tempo que a espécie demorou em percorrer a coluna, desde sua injeção no equipamento até a chegada ao detector. Como já foi dito anteriormente, a interação entre os compostos e a coluna é o que faz com que eles saiam mais rapidamente ou lentamente dela. Quando a polaridade da espécie é similar à da fase estacionária a interação se dá de maneira mais intensa, atrasando o transporte do composto pela coluna, e

consequentemente aumentando seu tempo de retenção. Por outro lado, quando a polaridade da molécula não é compatível com a da coluna, a interação entre elas é fraca, mais rápido o composto é arrastado por ela e assim seu tempo de retenção diminui.

Na técnica de cromatografia gasosa, do tipo gás-sólido, a amostra líquida é vaporizada logo no início da fase estacionária (fase sólida), e os compostos presentes nela são arrastados através da coluna pela fase móvel, sendo esta chamada de gás de arraste. Este gás deve ser inerte quimicamente para que não sofra nenhuma reação com os compostos que estão sendo analisados. Este tipo de cromatografia gasosa permite a separação, bem como a quantificação, de moléculas com baixas massas moleculares. A Figura 08 a seguir trás os componentes básicos de um instrumento típico na cromatografia gasosa (CG).

Figura 08 – Representação da instrumentalização de análise para CG.



Fonte: Skoog et al (2008 p. 900).

Dentre a grande quantidade de detectores existentes, os Detectores de Ionização em Chama (DIC, ou FID do inglês *Flame Ionization Detector*) são os mais empregados de modo geral na cromatografia gasosa. Eles apresentam como características principais: alta sensibilidade, larga faixa linear de resposta e baixo ruído. Os compostos, ao saírem da coluna entram em contato com uma chama de ar sintético e hidrogênio, a qual faz com que eles produzam íons ou elétrons. A corrente gerada por essas cargas é monitorada pelo detector, o qual é sensível à quantidade em massa de carbono reduzido na queima e o sinal é transformado em intensidade de pico. Dessa maneira, o resultado da análise são os cromatogramas – gráficos que relacionam as intensidades dos picos com o tempo de retenção de cada composto (Skoog, 2008, p. 899-904).

3.6.CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA (CLAE)

A técnica de CLAE é amplamente utilizada por diferentes áreas de pesquisa, tais como: química forense e farmacológica, ciências ambientais e dos alimentos, toxicologia e bioquímica. Diferenciando da cromatografia gasosa, a cromatografia líquida apresenta fase móvel sendo um solvente líquido. A fase estacionária continua sendo sólida e a interação entre ela e os compostos também permanece sendo por afinidade das polaridades; os cromatogramas também trazem a intensidade de pico e os tempos de retenção de cada composto presente na amostra.

Dentre muitos tipos de detectores, o que foi utilizado neste trabalho foi o Detector de Arranjos de Diodos (DAD). Nesse tipo de detector todo o somatório de luz (UV e visível), vinda de um conjunto de lâmpadas de tungstênio e deutério, atravessa uma espécie de célula de fluxo em que os compostos passam depois de terem sido separados pela coluna. A interação da luz com os compostos gera um espectro individual para cada molécula. Para melhorar a sensibilidade e a resolução do resultado, pode-se selecionar um determinado comprimento de onda e com o auxílio de um computador, é possível reproduzir um cromatograma.

A escolha de alguns parâmetros é de extrema importância para essa técnica, dentre eles os mais importantes são: a escolha do detector e da coluna; a temperatura da coluna; o fluxo de análise; e a composição da fase móvel. Essas informações se configuram como o método de análise (CIOLA, 1998, p. 1-24).

3.7.ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA (ICP-OES)

A radiação eletromagnética é uma forma de energia que se propaga no espaço a altas velocidades e que não depende de nenhum meio de suporte para sua transmissão, podendo assim, facilmente se deslocar no vácuo. Essa forma de energia é dividida em várias regiões, das quais as mais conhecidas são: radiofrequência, microondas, infravermelho (IV), visível, ultravioleta (UV), raios X e os raios γ .

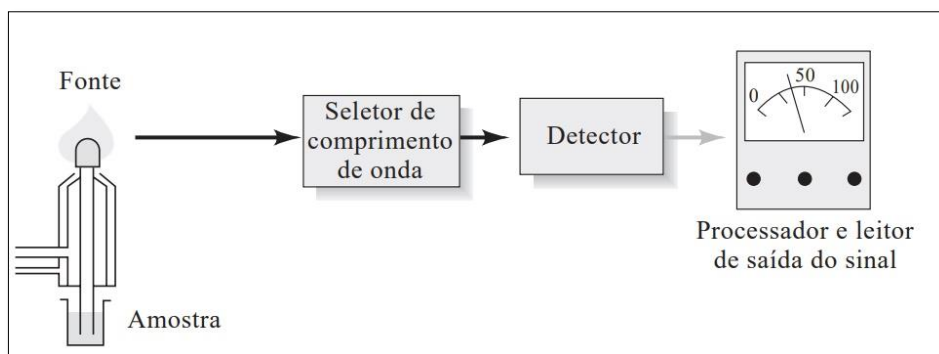
Os métodos espectroscópicos de análise se caracterizam pela medição de radiação eletromagnética que pode ser produzida ou absorvida por moléculas ou átomos que sejam de interesse na análise. As regiões de IV, visível e UV constituem a região óptica da radiação eletromagnética e é por isso que a espectroscopia óptica tem este nome, pois esta é sua região de atuação.

Em métodos de emissão, normalmente as amostras são colocadas em um plasma ou uma chama que fornecerá energia suficiente para a espécie de análise, causando assim uma

emissão de radiação característica do analito. Esta por sua vez passa por um seletor de comprimento de onda e em seguida chega a um detector, o qual converte a radiação para um sinal elétrico mensurável, por exemplo: concentração (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009, p. 244-247).

A Figura 09 apresenta um esquema de como funciona o processo de análise em um espectrômetro de emissão óptica com plasma.

Figura 09 – Ilustração da instrumentalização de análise para ICP-OES.



Fonte: Skoog et al (2008 p. 705).

3.8.PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Quando se deseja estudar a influência, por exemplo, de duas condições reacionais sobre um resultado, o que é mais comumente pensado é a realização de experimentos mantendo-se constante uma dessas condições em determinado valor e variando-se a outra até encontrar o valor desta que proporcione o melhor resultado. Depois, mantém-se constante essa segunda condição, neste valor encontrado, e varia-se a primeira (antes constante), até que esta apresente o seu valor para o melhor resultado. O problema dessa sistemática é que o pesquisador está admitindo, sem nenhuma comprovação, que essas condições influenciam no resultado de forma independente, e que não há nenhuma interação entre elas que possa interferir no resultado – algo que dificilmente ocorre.

É interessante então buscar ferramentas que possam ajudar o pesquisador a realizar seus experimentos de forma mais sistemática, e de maneira que seus resultados possam ser realmente os melhores possíveis. A solução encontrada é a realização de planejamentos experimentais. Baseados em conceitos e equações estatísticas, o planejamento vem como uma ferramenta muito importante para o desenvolvimento de experimentos.

Alguns conceitos como fator, níveis, resposta e superfície de resposta, utilizados pela linguagem estatística, e aplicados em planejamentos experimentais, devem ser esclarecidos. Fator é toda e qualquer condição reacional que esteja sendo analisada no estudo em questão,

sendo então níveis os valores adotados para cada um dos fatores escolhidos. Existem as nomenclaturas de máximo e mínimo para os níveis, as quais representam, respectivamente, o valor mais alto e o mais baixo para cada fator; há ainda um valor médio, chamado de ponto central, o qual é obtido por uma média aritmética entre os pontos máximo e mínimo de cada fator.

A resposta é a forma com o que os resultados serão apresentados, por exemplo: em química, normalmente deseja-se estudar como determinados fatores influenciam no rendimento de uma reação, de modo que este rendimento seria então a resposta do sistema. Por consequência, superfície de resposta é a função matemática, representada em um gráfico com três dimensões, a qual descreve a influência dos fatores sobre a resposta, não de forma individual, mas de maneira sinérgica, em que a interação entre os fatores é levada em consideração. Esses gráficos sempre trazem dois fatores (nos eixos X e Y) e a resposta (no eixo Z), e descrevem como o sinergismo (interação) entre esses dois fatores influenciam na resposta.

O planejamento experimental gera uma sequência de experimentos (ordem de execução), alternando os níveis de cada um dos fatores de forma aleatória. Dessa maneira, os resultados do sistema levam em consideração não só a influência de cada um dos fatores principais sobre a resposta, mas também todos os sinergismos existentes entre os fatores, consideração esta que, sem o planejamento experimental, não seria feita.

Para calcular a quantidade de ensaios experimentais (Q) que serão necessários basta elevar a quantidade de níveis (n) à quantidade de fatores (k), de acordo com a expressão a seguir:

$$Q = n^k$$

Portanto, para uma situação onde há dois fatores e cada um com dois níveis, o planejamento é chamado de 2^2 e o $Q = 2^2 = 2 \times 2 = 4$, indica que serão realizados quatro ensaios experimentais. De semelhante forma, se um estudo apresentar quatro fatores, e dois níveis para cada um, o planejamento passa a ter 16 ensaios experimentais, pois $n = 2$ e $k = 4$, então $Q = n^k = 2^4 = 2 \times 2 \times 2 \times 2 = 16$. Caso deseje-se analisar também o efeito do ponto central sobre a resposta, basta somar à expressão de Q a parcela “+1” (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001, p. 1-3; 83-86; 100).

Outra informação importante sobre planejamento experimental é a codificação dos níveis. Para os pontos máximos de cada fator é atribuído o código +1, para os pontos

mínimos, -1, e para os pontos centrais, 0. Por exemplo, sendo a temperatura um dos fatores a serem estudados e seus níveis sendo 25°C e 65°C, para transformar esses níveis em seus valores codificados basta subtrair de cada um deles o valor médio (que é o ponto central para este fator – 45°C), e dividir o resultado pela metade da diferença entre o valor máximo e mínimo.

Então, para o ponto máximo:

$$\frac{(65 - 45)}{\frac{(65 - 25)}{2}} = \frac{20}{\frac{40}{2}} = \frac{20}{20} = +1$$

Para o ponto mínimo:

$$\frac{(25 - 45)}{\frac{(65 - 25)}{2}} = \frac{-20}{\frac{40}{2}} = \frac{-20}{20} = -1$$

Para o ponto central:

$$\frac{(45 - 45)}{\frac{(65 - 25)}{2}} = \frac{0}{\frac{40}{2}} = \frac{0}{20} = 0$$

“O planejamento dos experimentos, isto é, a especificação detalhada de todas as operações experimentais que devem ser realizadas, vai depender do objetivo particular que ele quiser atingir. Objetivos diferentes precisarão de planejamentos diferentes.” (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001, p. 84).

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

A primeira etapa deste trabalho foi a escolha de quais seriam os fatores a serem estudados, as condições reacionais pelas quais esses fatores seriam submetidos e qual seria a resposta do sistema. Estando essas informações definidas foi possível fazer a montagem do planejamento experimental. Depois foi realizada a preparação das amostras, a quantificação do percentual de consumo dos íons prata (Ag^+) por ICP-OES, a quantificação da taxa de conversão do glicerol e a seletividade aos produtos por CG, e por fim, a identificação dos produtos por CLAE.

4.1. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Os fatores escolhidos foram: concentração inicial de íons prata ($[\text{Ag}^+]$) concentração inicial de glicerol ($[\text{Glic}]$), potencial Hidrogeniônico (pH) e temperatura (T). Os valores de concentração inicial dos reagentes foram escolhidos a partir de ensaios experimentais previamente realizados por membros do laboratório. Tais ensaios mostraram que é possível realizar a oxidação do glicerol utilizando baixas concentrações (na ordem de milimolar – mmol.L^{-1}). Já para a temperatura foram escolhidos valores que são considerados baixos na área de catálise, tendo em vista o objetivo geral do trabalho. Para o pH foram escolhidos valores elevados pelo fato da oxidação do glicerol ocorrer primeiramente pela abstração do hidrogênio ligado ao oxigênio da hidroxila, necessitando então que o meio esteja rico em nucleófilos. E a resposta foi a taxa de conversão do glicerol (C) em produtos de oxidação. A Tabela 02 a seguir mostra todos esses valores descritos acima:

Tabela 02 – Parâmetros experimentais adotados.

Níveis	Fatores				Resposta
	$[\text{Ag}^+]$ (mmol.L^{-1})	$[\text{Glic}]$ (mmol.L^{-1})	T ($^{\circ}\text{C}$)	pH	C (%)
Mínimo	0,1	0,1	25	11	
Ponto central	5,05	5,05	45	12	?
Máximo	10,0	10,0	65	13	

Fonte: autoria própria.

Em seguida, houve a realização do planejamento experimental com auxílio do software de computação estatística R. Nele foram colocados os níveis máximos e mínimos de cada um dos fatores e automaticamente o ponto central de cada um deles foi calculado. A utilização desse planejamento é de extrema importância para este trabalho, visto que no

sistema há quatro fatores e cada um com dois níveis mais um ponto central, dessa forma foram gerados 17 ensaios experimentais. A Tabela 03 mostra como se deu essa distribuição dos níveis para cada um dos fatores, onde X1, X2 X3 e X4 equivalem aos valores codificados de concentração inicial dos reagentes, temperatura e pH, respectivamente.

Tabela 03 – Distribuição dos níveis gerada pelo planejamento experimental.

Número da Amostra	Valores codificados				Valores reais			
	X1	X2	X3	X4	[Gli] (mmol.L ⁻¹)	[Ag ⁺] (mmol.L ⁻¹)	T(°C)	pH
01	-1	-1	-1	-1	0,1	0,1	25	11
02	+1	-1	-1	-1	10	0,1	25	11
03	-1	+1	-1	-1	0,1	10	25	11
04	+1	+1	-1	-1	10	10	25	11
05	-1	-1	+1	-1	0,1	0,1	65	11
06	+1	-1	+1	-1	10	0,1	65	11
07	-1	+1	+1	-1	0,1	10	65	11
08	+1	+1	+1	-1	10	10	65	11
09	-1	-1	-1	+1	0,1	0,1	25	13
10	+1	-1	-1	+1	10	0,1	25	13
11	-1	+1	-1	+1	0,1	10	25	13
12	+1	+1	-1	+1	10	10	25	13
13	-1	-1	+1	+1	0,1	0,1	65	13
14	+1	-1	+1	+1	10	0,1	65	13
15	-1	+1	+1	+1	0,1	10	65	13
16	+1	+1	+1	+1	10	10	65	13
17	0	0	0	0	5,05	5,05	45	12

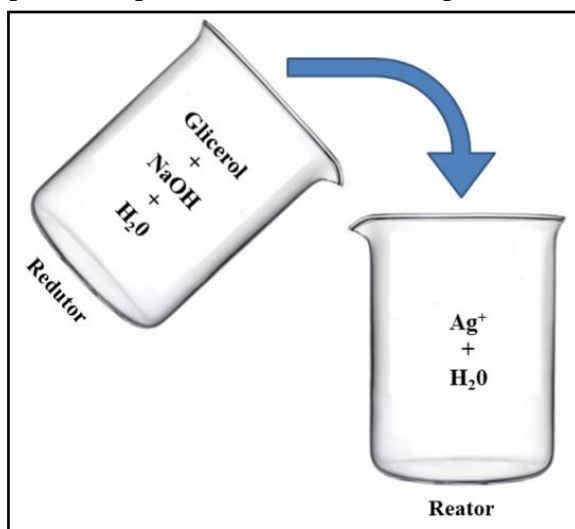
Fonte: autoria própria.

4.2.PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Nesta etapa, a primeira atividade realizada foi a limpeza das vidrarias e dos materiais que seriam utilizados. Todo material passou no mínimo 24h imerso em permanganato de potássio em meio básico – bastante concentrado. Após esse período, todo o material foi colocado em contato com uma solução de ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio – conhecida como Solução Piranha – e em seguida todas as vidrarias e demais objetos foram bem enxaguados com água deionizada. Todas as soluções que foram preparadas neste trabalho, inclusive as utilizadas no processo de limpeza, foram feitas com essa água.

Em seguida, foram preparadas soluções de 50mmol.L^{-1} para os dois reagentes e de 500mmol.L^{-1} para o hidróxido de sódio. E para o controle da temperatura foi utilizado um termômetro de mercúrio. Na Figura 10, está representado o procedimento utilizado na realização dos experimentos.

Figura 10 – Esquema do procedimento reacional para a oxidação do glicerol.



Fonte: autoria própria.

O béquer a esquerda é chamado de Redutor por conter a espécie que sofre a oxidação e causa a redução dos Ag^+ , já o da direita é chamado de Reator, pois é onde a reação de oxidação ocorre, através do contato entre os reagentes. O procedimento na realização dos experimentos foi feito sem agitação e foi o mesmo em todos os ensaios experimentais, para garantir que houvesse sempre o menor número de interferentes possíveis e também para tornar os resultados mais confiáveis.

Em todos os casos, a solução formada no Redutor era colocada no Reator, gerando um volume final de amostra de 4mL, e a reação teve duração de vinte e quatro horas. Depois

desse intervalo de tempo, a reação era interrompida pela adição de ácido clorídrico (500 mmol.L⁻¹) até que o meio ficasse ácido (pH entre 3,0 e 4,0). Este pH é necessário para que ocorra as análises, tanto as cromatográficas quanto a espectrométrica.

4.3. ANÁLISE POR ICP-OES

A análise por ICP-OES gera uma resposta em mg.L⁻¹ de concentração dos íons do metal. Logo, para calcular o percentual de consumo desses íons foi necessária a realização de algumas etapas algébricas. Estas etapas, e as equações que foram utilizadas, estão descritas a seguir.

- Cálculo da quantidade de matéria de íons prata na amostra ($n_{amostra}$):

A concentração em mg.L⁻¹ é a razão entre a massa da espécie em miligramas (m_{mg}), pelo volume no qual a espécie está inserida, que neste caso é o volume de análise ($V_{análise}$). Então:

$$C_{mg.L^{-1}} = \frac{m_{mg}}{V_{análise}}$$

$$m_{mg} = C_{mg.L^{-1}} \times V_{análise}$$

Para transformar miligrama em grama, basta multiplicar o valor da massa em miligramas pelo fator 10⁻³. Portanto:

$$m_g = m_{mg} \times \frac{1g}{1000mg}$$

$$m_g = C_{mg.L^{-1}} \times V_{análise} \times \frac{1g}{1000mg}$$

Para encontrar a quantidade de matéria na amostra, basta dividir a massa em gramas pela massa molar da prata (MM_{Ag}). Então:

$$n_{amostra} = m_g \times \frac{1}{MM_{Ag}}$$

$$n_{amostra} = C_{mg.L^{-1}} \times V_{análise} \times \frac{1g}{1000mg} \times \frac{1}{MM_{Ag}} \quad (01)$$

- Cálculo do percentual de consumo dos íons prata (%_{consumo}):

Se a quantidade de matéria inicial ($n_{inicial}$) de cada amostra for conhecida, para calcular o quanto foi consumido, é só subtrair do inicial o quanto tinha na amostra. Portanto:

$$n_{consumido} = n_{inicial} - n_{amostra}$$

A quantidade de matéria consumida frente à quantidade de matéria inicial na forma de porcentagem fica assim:

$$\%_{consumo} = \frac{n_{consumido}}{n_{inicial}} \times 100\% \quad (02)$$

Para a análise de ICP-OES, foi retirada uma alíquota de 2mL de cada amostra e adicionado 5mL de ácido sulfúrico, depois foi feita a diluição com água deionizada até um volume de 50mL. Foram preparados dois brancos (B1 e B2), a diferença entre eles estava na concentração de glicerol, a qual era 10mmol.L⁻¹ para B1 e 0,1mmol.L⁻¹ para B2. As amostras que tinham concentração inicial de glicerol igual a 10mmol.L⁻¹ foram analisadas por B1 e as com concentração inicial de glicerol igual a 0,1mmol.L⁻¹ foram analisadas por B2.

A análise foi realizada pelo Núcleo de Processamento Primário e Reuso de Água Produzida e Resíduos (NUPRRAR) e ocorreu em um Espectrômetro da Thermo Scientific, modelo iCAP 6000 com Limite de Detecção = 0,0003mg.L⁻¹, Limite de Quantificação = 0,0009mg.L⁻¹.

4.4. ANÁLISE POR CG

Os valores de taxa de conversão do glicerol em produtos de oxidação e os de seletividade a esses produtos foram calculados a partir do Método do Padrão Interno, levando-se em consideração as áreas dos picos dos compostos nos cromatogramas. De acordo com este método analítico, devem-se normalizar as áreas de cada pico dos compostos (A_i) pela área do pico do Padrão Interno (A_{PI}). Então:

$$\frac{A_i}{A_{PI}}$$

Desse modo, os valores a partir daqui tornam-se adimensionais e leva-se em conta apenas a porcentagem no cálculo da taxa de conversão e seletividade. Para calcular a taxa de conversão do glicerol (C) em produtos de oxidação deve-se calcular a porcentagem do glicerol (W_{glicerol}) dentro de cada amostra, relacionando a área do pico do glicerol com o total das áreas (A_{total}) dos picos de todos os compostos (incluindo o próprio glicerol) que estejam nos cromatogramas, e em seguida subtrair de 100% que representa a quantidade inicial de glicerol em cada amostra. Tal que:

$$W_{\text{glicerol}} = \frac{A_{\text{glicerol}}/A_{PI}}{A_{\text{total}}/A_{PI}} \times 100\%$$

$$W_{\text{glicerol}} = \frac{A_{\text{glicerol}}}{A_{\text{total}}} \times 100\%$$

$$C = 100\% - W_{\text{glicerol}}$$

$$C = 100\% - \frac{A_{\text{glicerol}}}{A_{\text{total}}} \times 100\% \quad (03)$$

Para calcular a seletividade a um dos produtos (S_i), deve-se calcular a porcentagem deste composto na amostra, porém sem levar em consideração a área do pico do glicerol. Ou seja, consiste em um cálculo de porcentagem levando em conta apenas os produtos, e consequentemente o total de suas áreas ($A_{\text{total de produtos}}$) e do próprio composto (A_i). Então:

$$S_i = \frac{A_i/A_{PI}}{A_{\text{total de produtos}}/A_{PI}} \times 100\%$$

$$S_i = \frac{A_i}{A_{\text{total de produtos}}} \times 100\% \quad (04)$$

Assim, a taxa de conversão é o quanto do reagente foi utilizado para a formação de todos os produtos, e a seletividade é o quanto desse gasto foi destinado para a formação de um determinado composto. Dizer que a seletividade foi alta ou baixa, significa que aquelas condições reacionais foram satisfatórias, ou não, para a formação daquele determinado

composto, respectivamente. Dizer que a taxa de conversão foi alta ou baixa, significa que muito, ou pouco, do reagente foi consumido na reação, respectivamente.

Para esta análise foram feitas duplicatas e triplicatas de todas as amostras. Em cada uma delas, foi transferida uma alíquota de 1mL para um tubo eppendorf, previamente pesado e tarado em uma balança de precisão, em seguida foram pesadas as massas das amostras e adicionado 5% (m/m) de metanol, este álcool foi utilizado como Padrão Interno da análise. Para as amostras que necessitaram, antes da adição do Padrão Interno, foi feito o processo de centrifugação para forçar a decantação da prata que tivesse no meio por uma micro centrífuga refrigerada, Novatecnica NT 805, com aceleração e frenagem de 240s, tempo rotação de 15min, velocidade de 12.000RPM e temperatura de 25°C.

A análise foi realizada no Laboratório de Peneiras Moleculares (LABPEMOL) em um cromatógrafo gasoso da Perkin Elmer Clarus 680, com coluna capilar de sílica fundida, detector de chama FID-GC; a coluna apresentava comprimento de 30m e diâmetro de 25mm e a espessura da fase estacionária de 0,1mm. No método adotado, a temperatura do injetor foi igual a 220°C; a temperatura do detector igual a 250°C; a programação da coluna (rampa de aquecimento) foi: de 30°C a 70°C com taxa de 8°C.min⁻¹ e patamar de 2 minutos, depois de 70°C a 220°C com taxa de 30°C.min⁻¹ com patamar de 3,5 minutos, seguido de um resfriamento livre até 30°C; o fluxo de entrada dos gases era de: 25mL.min⁻¹ para o Hélio, 40mL.min⁻¹ para o Hidrogênio e 400mL.min⁻¹ para o Ar Sintético. Os dois últimos foram usados para fornecimento da chama no interior do equipamento, enquanto que o primeiro foi usado como gás de arraste com taxa de 1mL.min⁻¹.

4.5. ANÁLISE POR CLAE

O método de identificação dos produtos deste trabalho foi definido a partir do estudo de Beltrán-Pietro e seus colaboradores (BELTRÁN-PIETRO et al, 2013), em que desenvolveram um método para a análise dos produtos de oxidação do glicerol por CLAE utilizando um equipamento da Waters modelo 600E, uma coluna de fase reversa Aminex HPX-87C com dimensões de 300mm x 7,8mm, ácido sulfúrico diluído como fase móvel, e dois detectores, um DAD outro de ultravioleta UV200 (calibrado para detectar compostos que emitissem radiação em 210nm, pois se trata de uma radiação característica para compostos carbonilados). As condições analisadas nesse estudo foram: a temperatura da coluna, o fluxo de análise e a concentração da fase móvel. O resultado que apresentou a melhor separação entre os picos dos produtos nos cromatogramas, concluindo assim o método, foi:

concentração da fase móvel de 3mmol.L^{-1} , temperatura na coluna de 70°C e o fluxo de análise em $0,5\text{mL.min}^{-1}$.

A construção da curva de calibração e identificação dos produtos ocorreu em um cromatógrafo líquido da Dionex, modelo Ultimate 3000 no NUPRRAR, e o método de análise adotado foi o mesmo desenvolvido por Beltrán-Pietro e seus colaboradores. Primeiramente, foram preparadas soluções padrão de $1,0\text{g.L}^{-1}$ de seis possíveis produtos de oxidação do glicerol – ácido glicérico, gliceraldeído, ácido mesoxálico, ácido glicólico, ácido tartrônico e dihidroxiacetona. Em seguida, para cada um dos produtos, foram feitas quatro diluições até as concentrações de $0,8\text{g.L}^{-1}$, $0,6\text{g.L}^{-1}$, $0,4\text{g.L}^{-1}$ e $0,2\text{g.L}^{-1}$, de modo que cada produto tinha cinco soluções padrão (uma para cada concentração). Depois, para todas as soluções padrão com mesma concentração, foi retirado um volume de $166,67\mu\text{L}$ de cada produto com a finalidade de preparar uma mistura de 1mL contendo todos os produtos na mesma concentração. Ao final, foram levadas para análise 5 misturas, uma para cada concentração, contendo em cada uma delas os 6 produtos. As misturas foram condicionadas em tubos eppendorfs previamente pesados e tarados em uma balança de precisão e foram adicionados em cada uma das misturas 5% (m/m) de metanol, o qual foi utilizado como Padrão Interno da análise.

Para a identificação dos produtos três amostras foram preparadas variando-se as concentrações iniciais dos reagentes entre 10mmol.L^{-1} e 100mmol.L^{-1} , com temperatura de 25°C e pH igual a 13. A Tabela 04 a seguir traz as informações das condições reacionais adotadas para essas amostras.

Tabela 04 – Condições reacionais para a identificação dos produtos.

Amostra	[Gli] (mmol.L^{-1})	[Ag ⁺] (mmol.L^{-1})	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	pH
A	10	10	25	13
B	10	100	25	13
C	100	100	25	13

Fonte: autoria própria.

A definição desses parâmetros foi por meio de vários testes previamente realizados. Observa-se que as concentrações iniciais dos reagentes não são as mesmas do planejamento experimental, tendo em vista que aquelas não estavam tornando possível a identificação dos produtos por meio da técnica adotada. Então, resolveu-se aumentar as concentrações iniciais a

fim de que os resultados pudessem ser mais expressivos e que as resoluções dos picos nos cromatogramas gerados pelo equipamento pudessem ser melhores.

A escolha da temperatura levou em consideração o que será apresentado nos resultados da análise de CG e do planejamento experimental: em algumas das amostras observou-se que há uma relação inversamente proporcional entre a taxa de conversão do glicerol e a seletividade a um determinado produto. Quando a taxa de conversão é maior, ocorre uma maior quantidade de reações paralelas e, conseqüentemente, a seletividade diminui, tendo em vista que mais produtos podem ser formados; e será apresentado também que quando a temperatura é maior, a taxa de conversão do glicerol também aumenta. Portanto a escolha da temperatura levou em consideração a tentativa de obter maiores valores de seletividade para que a identificação dos produtos fosse mais beneficiada.

E por fim, para o pH, foi escolhido a condição em que a alta quantidade de OH^- no meio favorece a ocorrência da reação de oxidação do glicerol, pela retirada do hidrogênio da hidroxila na estrutura do composto, seguido a abstração de um hidrogênio no carbono alfa.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados deste trabalho estão divididos em quatro etapas. Primeiramente serão apresentados os indícios reacionais obtidos no momento da preparação das amostras, seguido dos resultados obtidos da análise de Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma (ICP-OES) em que estarão os percentuais de consumo dos íons prata. Depois será apresentada a quantificação da taxa de conversão de glicerol e da seletividade aos produtos da reação, as quais foram calculadas através do método do Padrão Interno pela análise de Cromatografia Gasosa (CG). E por fim, a identificação de três dos produtos de oxidação do glicerol, pela técnica de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), porém apenas um deles foi majoritário na reação, o qual foi o ácido mesoxálico.

5.1. INDÍCIOS REACIONAIS

Os principais indícios observados de que houve de fato uma reação química no momento do preparo das amostras, foram, em primeiro lugar, a formação de um precipitado preto para as amostras com pH 12 e 13 (amostras de 09 a 17), a qual foi rápida para as amostras que tinham temperaturas mais elevadas (45 e 65°C), enquanto que as de temperatura ambiente (25°C) ocorrem de forma mais lenta. A quantidade de precipitado formado foi condizente com a quantidade de íons prata (Ag^+) que havia no início da reação, em que as amostras 11, 12, 15 e 16 foram as que tiveram maior quantidade de precipitado. Observando os reagentes utilizados, as condições reacionais dessas amostras e as características do precipitado, acredita-se que se tratava da prata metálica (Ag^0).

Em segundo lugar, a formação de uma fina camada de precipitado marrom escuro nas paredes do recipiente de armazenamento para quase todas as amostras com pH 11 (amostras 01, 03, 05, 06, 07 e 08). Aqui também estima-se que ocorreu a formação de Ag^0 , pelo processo de redução dos Ag^+ . Foi observado para essas amostras que, quando a concentração de Ag^+ era maior, a fina camada do precipitado era um pouco mais escura, ratificando assim a formação de uma maior quantidade de Ag^0 .

E, em terceiro lugar, a mudança instantânea da coloração da solução nas amostras 02 e 04 de incolor para amarela, possibilitando assim que tenha ocorrido a formação de nanopartículas de prata. Silva, na sua dissertação de mestrado, mostra o glicerol sendo utilizado como agente redutor nas sínteses dessas nanopartículas estabilizadas pelo polímero Poli(vinilpirrolidona) (SILVA, 2015, p. 33), e foi relatado por Kapoor e seus colaboradores que essas nanopartículas em meio aquoso apresentam coloração amarela (380-420nm do espectro eletrônico de absorção) (KAPOOR et al, 1998). Foi observado que a estabilidade

dessas possíveis nanopartículas na amostra 04 foi maior do que na amostra 02 e isso pode ser explicado pela maior quantidade de glicerol presente na amostra 04, o qual pode servir também como um agente estabilizante para as nanopartículas. Porém essa estabilidade pode ser também devido à presença de algum produto de oxidação. O fato interessante aqui foi que houve, possivelmente, a formação dessas nanopartículas e que elas foram estabilizadas. Cerca de 30min após a reação, a amostra 02 já não estava mais estabilizada e observou-se a formação da fina camada de precipitado marrom escuro já relatado, e após as 24h de reação, no momento de adição de ácido clorídrico para interromper o processo, foi observado que a amostra 04 ainda apresentava a coloração amarelada, embora estivesse um pouco mais clara.

5.2. PERCENTUAL DE CONSUMO DOS ÍONS PRATA

A maioria das amostras foi levada para análise de ICP-OES, a fim de saber o quanto que havia de Ag^+ em cada uma delas e assim poder calcular o percentual de consumo desses íons, ou seja, saber o quanto deles havia sido utilizado na oxidação do glicerol. A análise gerou uma resposta em mg.L^{-1} de concentração dos íons, então para calcular o percentual de consumo foi necessária a realização de algumas etapas algébricas. Apenas como forma de exemplificação, seguem essas etapas para a amostra de número 01:

- Quantidade de matéria de Ag^+ na amostra (n_{amostra}):

Utilizando a equação (01), em que a concentração em mg.L^{-1} ($C_{\text{mg.L}^{-1}}$) para a amostra 01 deu $0,261\text{mg.L}^{-1}$, o volume de análise ($V_{\text{análise}}$) foi de 50mL (0,05L), e a Massa Molar da prata é 108g.mol^{-1} , tem-se:

$$n_{\text{amostra}} = C_{\text{mg.L}^{-1}} \times V_{\text{análise}} \times \frac{1\text{g}}{1000\text{mg}} \times \frac{1}{MM_{\text{Ag}}}$$

$$n_{\text{amostra}} = 0,261\text{mg.L}^{-1} \times 0,05\text{L} \times \frac{1\text{g}}{1000\text{mg}} \times \frac{1}{108\text{g.mol}^{-1}}$$

$$n_{\text{amostra}} = 1,20833 \times 10^{-7} \text{mol}$$

- Percentual de consumo do Ag^+ ($\%_{\text{consumo}}$):

Sabendo que a quantidade de matéria inicial (n_{inicial}) para a amostra 01 era de $4,0 \times 10^{-7} \text{ mol}$, para calcular o quanto foi consumido é só subtrair do inicial o quanto tinha na amostra. Então:

$$n_{\text{consumido}} = n_{\text{inicial}} - n_{\text{amostra}}$$

$$n_{\text{consumido}} = 4,0 \times 10^{-7} \text{ mol} - 1,20833 \times 10^{-7} \text{ mol}$$

$$n_{\text{consumido}} = 2,79167 \times 10^{-7} \text{ mol}$$

Utilizando a equação (02), tem-se que:

$$\%_{\text{consumo}} = \frac{n_{\text{consumido}}}{n_{\text{inicial}}} \times 100\%$$

$$\%_{\text{consumo}} = \frac{2,79167 \times 10^{-7} \text{ mol}}{4,0 \times 10^{-7} \text{ mol}} \times 100\%$$

$$\%_{\text{consumo}} = 69,79\%$$

Essas mesmas etapas foram realizadas para todas as amostras, a única diferença entre elas era no valor da quantidade de matéria inicial. Para as amostras 01, 02, 05, 06, 09, 10, 13 e 14 o valor foi $4,0 \times 10^{-7} \text{ mol}$; para as amostras 03, 04, 07, 08, 11, 12, 15 e 16 o valor foi $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol}$; e para a amostra número 17, o valor foi $2,02 \times 10^{-5} \text{ mol}$.

A seguir, a Tabela 05 apresenta os percentuais de consumo para as amostras que foram levadas à análise.

Tabela 05 – Resultados de ICP-OES.

Amostra	Percentual de consumo (%)
01	69,79
02	62,38
03	-
04	-
05	68,17
06	69,21
07	-
08	-
09	92,82
10	≈100
11	99,90
12	99,54
13	92,36
14	93,63
15	99,86
16	99,84
17	99,02

Legenda: amostras 03, 04, 07 e 08 (percentuais de consumo representados por “-“) não foram levadas à análise.
 Fonte: autoria própria.

Observa-se que quatro amostras não apresentam o valor de percentual de consumo. As amostras com um “-“ apresentaram um problema no momento da preparação para a análise. Tendo em vista que para a análise ser realizada são necessárias amostras límpidas e incolores, ao adicionar o ácido sulfúrico (H_2SO_4) nas amostras 03, 04, 07 e 08 ocorreu uma turbidez esbranquiçada e após 24h em repouso, a decantação de um precipitado branco.

Por meio desta observação visual, é possível estimar que ainda existia uma quantidade de Ag^+ no meio reacional e que ao entrarem em contato com o ácido forte, houve a formação do sal sulfato de prata (Ag_2SO_4), o qual apresenta baixa solubilidade em meio aquoso. A solubilidade do Ag_2SO_4 é 0,83g/100mL de água a 25°C (KRUMGALZ, B. S., 1994.) É possível notar que este valor de solubilidade é baixo ao o comparar com valores de outros sais similares mais comumente utilizados, por exemplo: o sulfato de cobre (CuSO_4) e o sulfato de

zinco (ZnSO_4), os quais apresentam solubilidades de 18,0g/100mL e de 36,6g/100mL, respectivamente, em meio aquoso a 25°C. (SÖHNEL, O.; NOVOTNY, P. 1985).

A formação dessa turbidez e desse precipitado é condizente com as condições reacionais pelas quais essas amostras foram submetidas, principalmente a concentração inicial de íons prata ($[\text{Ag}^+]$), a qual era de 10mmol.L⁻¹ e o pH = 11. Como a quantidade de Ag^+ no início da reação era máxima e, principalmente pelo pH ser mínimo, é possível concluir que não houve favorecimento do processo de redução dos Ag^+ a Ag^0 , como nas amostras com pH mais elevado, permitindo assim que ao final da reação existisse ainda uma quantidade considerável de Ag^+ a qual reagiu com os íons sulfatos provenientes do H_2SO_4 , formando assim, possivelmente, o precipitado branco.

É possível notar que o percentual de consumo da amostra 10 está com aproximadamente cem por cento ($\approx 100\%$). Isso foi porque o equipamento não conseguiu detectar a presença dos Ag^+ e, conseqüentemente, não conseguiu quantificar, em mg.L⁻¹, a concentração desses íons para essa amostra. Como já relatado, os Limites de Detecção e de Quantificação eram de, respectivamente, 0,0003mg.L⁻¹ e 0,0009mg.L⁻¹, e se o equipamento não conseguiu identificar os íons, é possível concluir que o resquício de Ag^+ no fim da reação para a amostra 10 era tão pequeno que estava abaixo do Limite de Detecção. Ou seja, houve uma tendência muito grande do percentual de consumo para esta amostra ser de 100%.

A amostra 09 tinha condições reacionais muito próximas às da amostra 10 – diferenciando apenas na $[\text{Gli}]$, a qual era de 0,1mmol.L⁻¹ para a amostra 09 e 10mmol.L⁻¹ para a amostra 10 – e, mesmo com um percentual de consumo elevado (92,82%), não obteve um resultado como o da amostra 10. Como na amostra 09 o fator $[\text{Gli}]$ era mínimo e na amostra 10 era máximo, era de se esperar que na amostra 09 a reação acontecesse de maneira mais eficaz do que na amostra 10, devido à sua menor quantidade de glicerol inicial. Porém foi a amostra 10 que apresentou um percentual de consumo dos íons prata tendendo a 100%, ao ponto de que não foi possível detectá-los nem mensurar a concentração deles. Essa conclusão sobre a relação existente entre a quantidade inicial de glicerol com o rendimento da reação ficará mais evidenciada e esclarecida com a apresentação dos resultados da quantificação da taxa de conversão de glicerol no próximo tópico deste trabalho.

Ainda é possível observar pelas informações contidas na Tabela 05 uma notória diferença nos valores de percentual de consumo dos Ag^+ entre dois grupos de amostras. O primeiro grupo seria das amostras 01, 02, 05 e 06, com valores mais baixos (variam de 62,38% a 69,79%) e o segundo grupo seria para as amostras de 09 a 17, com valores mais altos (de 92,36% a 99,90%). A principal diferença entre esses dois grupos está no pH, e

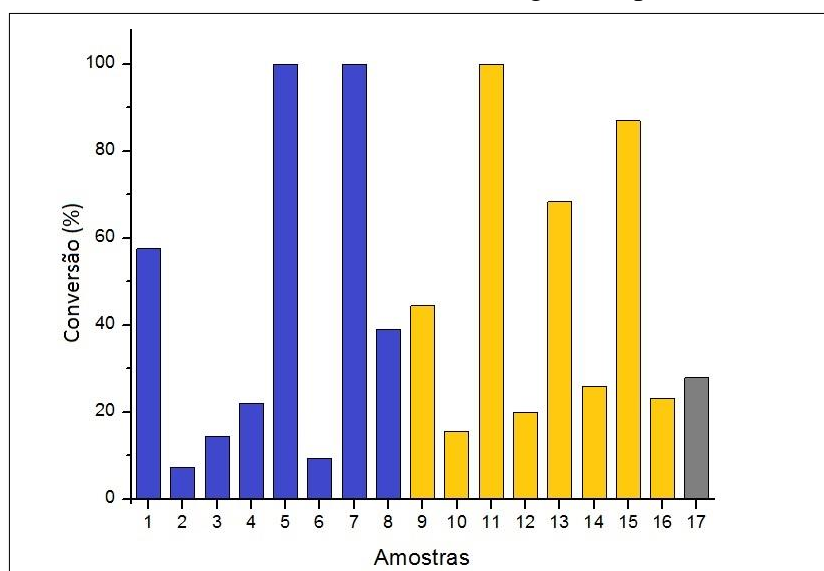
corroborando com os indícios reacionais já apresentados, esses valores comprovam que de fato existe uma relação entre a $[Ag^+]$ com a quantidade de OH^- . Quando o pH passa a ser 12 ou 13, a alta quantidade de OH^- no meio favorece o consumo dos Ag^+ para a formação de Ag^0 , ou seja, a reação de redução dos Ag^+ ocorre de maneira mais efetiva, e assim o percentual de consumo desses íons aumenta. Sendo o pH igual a 11, a reação se dá de maneira menos efetiva e o percentual de consumo dos íons se torna menor.

5.3. QUANTIFICAÇÃO POR CG

A partir dos cromatogramas foi possível mensurar as áreas dos picos de cada composto presente nas amostras, e assim utilizando as equações (03) e (04) foi possível calcular a taxa de conversão do glicerol para todas as 17 amostras e, para cada uma dessas, calcular a seletividade aos produtos de oxidação.

No Gráfico 01 a seguir estão representadas todas as amostras e os seus respectivos valores de taxa de conversão de glicerol.

Gráfico 01 – Valores de taxa de conversão do glicerol para todas as amostras.



Legenda: amostras de 01 a 08 (em azul) são as de pH = 11; amostras de 09 a 16 (em amarelo) são as de pH = 13; e a amostra de número 17 (em cinza) é de pH = 12.

Fonte: autoria própria.

Analisando de forma geral, é possível notar que algumas amostras tiveram seus valores de taxa de conversão de glicerol muito baixos, por exemplo, amostra 02 e 06 com $7,23 \pm 1,06\%$ e $9,36 \pm 0,71\%$, respectivamente; enquanto que outras tiveram valores altos, por exemplo, amostras 13 e 15 com $68,31 \pm 0,36\%$ e $86,97 \pm 0,59\%$, respectivamente, de taxa de

conversão de glicerol; e além dessas, é possível perceber que três amostras apresentaram 100% de taxa de conversão. São elas: amostras 05, 07 e 11. Este resultado foi um dos mais inesperados, tendo em vista que as temperaturas utilizadas nas reações foram de 25°C para a amostra 11 e de 65°C para as amostras 05 e 07, as quais são temperaturas consideradas baixas para este tipo de reação, comparados com a literatura.

As outras condições reacionais dessas amostras foram: para a amostra 05 – $[Gli] = 0,1\text{mmol.L}^{-1}$, $[Ag^{+}] = 0,1\text{mmol.L}^{-1}$ e $\text{pH} = 11$; para amostra 07 – $[Gli] = 0,1\text{mmol.L}^{-1}$, $[Ag^{+}] = 10\text{mmol.L}^{-1}$ e $\text{pH} = 11$; e para a amostra 11 – $[Gli] = 0,1\text{mmol.L}^{-1}$, $[Ag^{+}] = 10\text{mmol.L}^{-1}$ e $\text{pH} = 13$.

Ou seja, entre as amostras 05 e 07 a única diferença estava na $[Ag^{+}]$, e entre as amostras 07 e 11 a diferença estava na temperatura e no pH. Mais uma observação importante: em todas essas três amostras o fator $[Gli]$ era mínimo. Este fato será discutido mais adiante neste trabalho.

É possível concluir que, para as amostras 05 e 07, independente da quantidade de matéria inicial dos Ag^{+} , a taxa de conversão do glicerol alcançou 100% e ao se relacionar isto com os dados de ICP-OES para essas amostras, percebe-se que a amostra 05 teve 68,71% de percentual de consumo de Ag^{+} , enquanto que a amostra 07 não teve como ser analisada, pois ela foi uma das que sofreram o processo de formação de uma turbidez esbranquiçada no momento da adição de ácido sulfúrico, comprovando assim que em ambas as amostras havia uma quantidade considerável de Ag^{+} no meio após a reação. Então se conclui para essas amostras que a taxa de conversão do glicerol foi completa e que houve “sobra” de Ag^{+} .

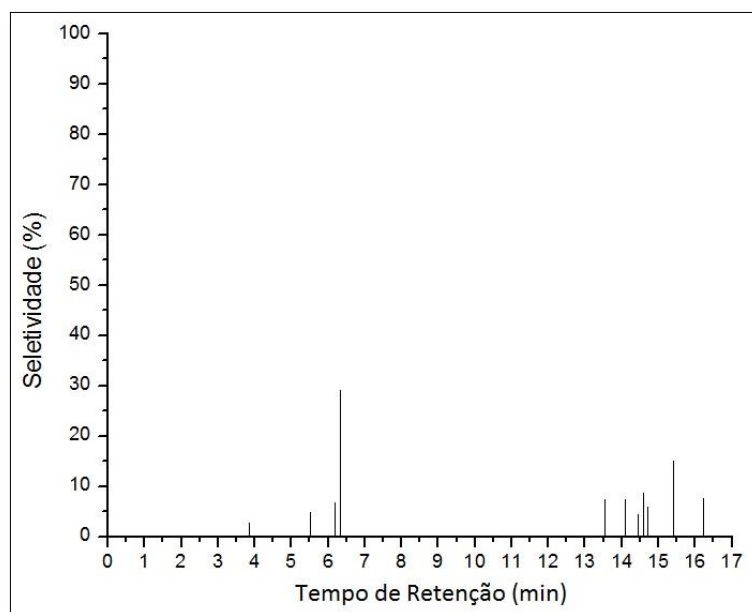
Já para a amostra 11, relacionando-a com a amostra 07, devido a sua semelhança na concentração inicial dos reagentes, é possível dizer que, mesmo com a diminuição da temperatura (de 65°C para 25°C) foi possível alcançar uma taxa de conversão completa de glicerol devido o aumento da quantidade de OH^{-} no meio (aumento do pH de 11 para 13), comprovando assim uma importante interação existente nesse tipo de oxidação: dos OH^{-} com o glicerol. Ou seja, de modo geral, foi possível obter valores máximos de taxa de conversão de glicerol com temperatura ambiente tendo o pH elevado, da mesma forma com o pH um pouco mais baixo aumentando-se a temperatura.

Além do valor de taxa de conversão de glicerol, essas amostras também apresentam semelhança nos baixos valores de seletividade aos produtos. Olhando para o tempo de retenção, percebe-se que houve um mesmo produto majoritário nessas três amostras e com valores de seletividade bem semelhantes também, mesmo sendo baixos (amostras 05, 07 e 11

foram de $29,03 \pm 0,32\%$, $34,91 \pm 0,43\%$ e $28,22 \pm 0,27\%$, respectivamente). Este produto apareceu por volta dos 6,2min nas três amostras.

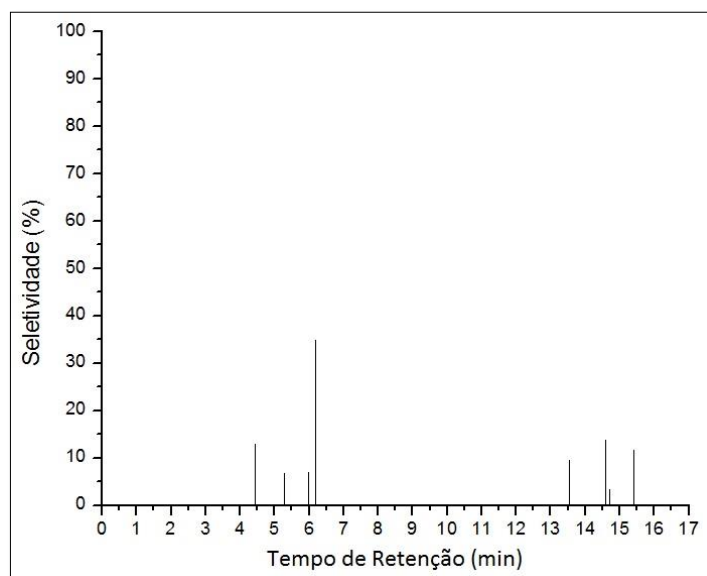
A seguir, nos Gráficos 02, 03 e 04, estão representadas as seletividades aos produtos de oxidação das amostras que obtiveram 100% de taxa de conversão de glicerol.

Gráfico 02 – Seletividade aos produtos da amostra 05.

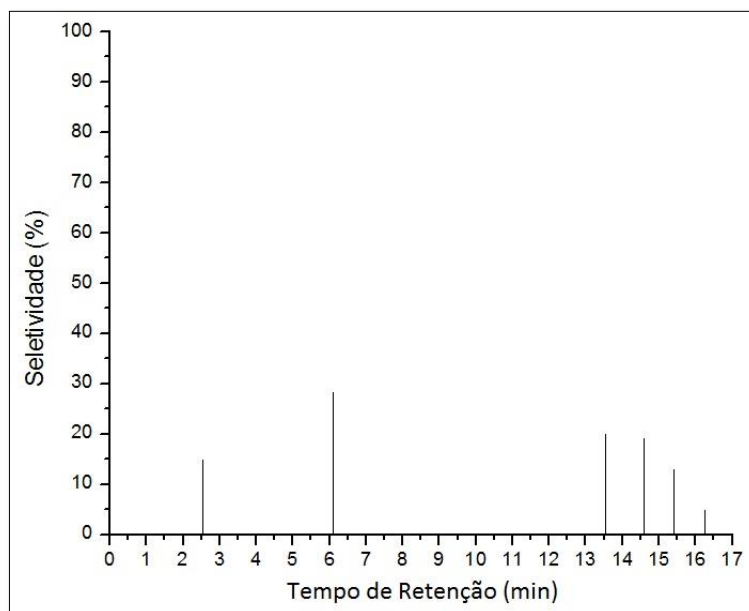


Fonte: autoria própria.

Gráfico 03 – Seletividade aos produtos da amostra 07.



Fonte: autoria própria.

Gráfico 04 – Seletividade aos produtos da amostra 11.

Fonte: autoria própria.

Em relação à quantidade de produtos existente em cada uma das amostras, é possível encontrar uma relação com a temperatura, pois as amostras 05 e 07 tiveram temperatura igual a 65°C e apresentaram uma quantidade maior de produtos (11 e 8, respectivamente), enquanto que a amostra 11, apenas com 6 produtos, sofreu a reação à temperatura ambiente. Com isso ratifica-se a influência da temperatura para a cinética de uma reação química.

Voltando ao Gráfico 01 e analisando agora as amostras 01, 13 e 15, observa-se que elas tiveram, respectivamente, $57,55 \pm 1,73\%$, $68,31 \pm 0,36\%$ e $86,97 \pm 0,59\%$ de taxa de conversão de glicerol. Tais valores são considerados bons para taxa de conversão catalítica, ainda mais por se tratar de um sistema a baixas temperaturas, como já foi dito anteriormente.

As condições reacionais para essas amostras foram: para a amostra 01 – $[\text{Gli}] = 0,1\text{mmol.L}^{-1}$, $[\text{Ag}^+] = 0,1\text{mmol.L}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$ e $\text{pH} = 11$; para amostra 13 – $[\text{Gli}] = 0,1\text{mmol.L}^{-1}$, $[\text{Ag}^+] = 0,1\text{mmol.L}^{-1}$, $T = 65^\circ\text{C}$ e $\text{pH} = 13$; e, para a amostra 15 – $[\text{Gli}] = 0,1\text{mmol.L}^{-1}$, $[\text{Ag}^+] = 10\text{mmol.L}^{-1}$, $T = 65^\circ\text{C}$ e $\text{pH} = 13$. Ou seja, entre as amostras 13 e 15, a única diferença está na $[\text{Ag}^+]$, e entre as amostras 01 e 13, a diferença está na temperatura e no pH.

Comparando separadamente as amostras 01 e 13, é possível afirmar que o efeito sinérgico do pH com a temperatura na reação não é muito significativo, tendo em vista que o aumento desses dois fatores juntos causou um acréscimo de apenas aproximadamente 10% no valor de taxa de conversão do glicerol. Enquanto que, comparando as amostras 01 e 05, em que a diferença dos parâmetros reacionais está apenas na temperatura, houve um aumento de

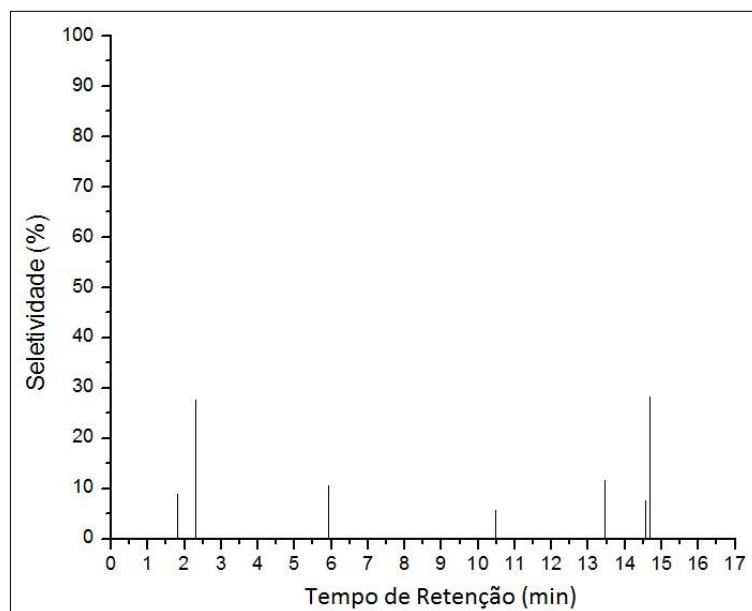
aproximadamente 42% no valor de taxa de conversão de glicerol, devido o aumento de 25°C para 65°C, comprovando assim, mais uma vez, o efeito bem mais significativo do fator temperatura nos resultados.

Analisando agora a amostra 15 e comparando-a com a amostra 13, devido a sua semelhança nos parâmetros reacionais, em que a única diferença está na $[Ag^+]$, percebe-se que o fato de haver maior quantidade de matéria de Ag^+ no início da reação na amostra 15, causou um aumento na taxa de conversão do glicerol. E ao se olhar para os dados de ICP-OES dessas amostras, é possível ver que a de número 15 apresentou um percentual de consumo de Ag^+ maior do que o da amostra 13, os quais foram, respectivamente, 99,86% e 92,36% (Tabela 05). Relacionando esses dois resultados para essas amostras, nota-se a comprovação de que, com um maior percentual de consumo dos Ag^+ , a reação se deu de forma mais efetiva e, conseqüentemente, gerou uma maior taxa de conversão de glicerol na amostra 15, se comparada à amostra 13.

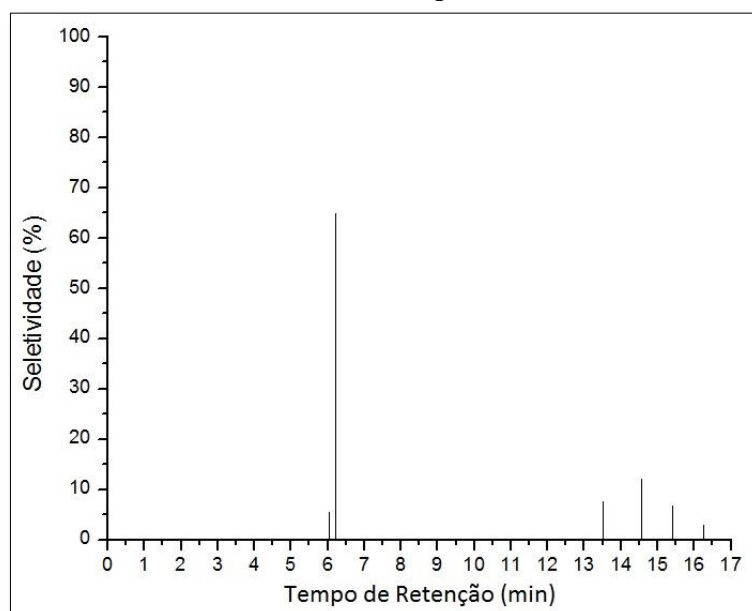
Foi possível notar que esta relação entre os resultados das duas análises não existiu na amostra 10, a qual teve o um percentual de consumo muito próximo de 100% e uma taxa de conversão de glicerol baixa ($15,64 \pm 0,36\%$). As condições reacionais da amostra 10 eram: $[Gli] = 10\text{mmol.L}^{-1}$, $[Ag^+] = 0,1\text{mmol.L}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$ e $\text{pH} = 13$. É possível observar que a diferença entre essa amostra e a 13 está na temperatura e na $[Gli]$. A temperatura ambiente e, principalmente, a alta concentração inicial de glicerol na amostra 10 inibiu seu processo de oxidação, tornando assim a sua taxa de conversão baixa.

Quando se mantém a concentração inicial dos dois reagentes e o pH iguais de uma amostra para a outra, e a única diferença entre elas é a temperatura, observa-se um padrão: a taxa de conversão de glicerol sempre tem valores mais altos para as amostras com maior temperatura. Exemplos: amostras 02 e 06 – $7,23 \pm 1,06\%$ e $9,36 \pm 0,71\%$, respectivamente; amostras 03 e 07 – $14,46 \pm 0,74\%$ e 100%, respectivamente. Isso aconteceu em todos os casos, exceto o par de amostras 11 e 15. Uma observação importante deve ser registrada sobre essas amostras, já que a única diferença entre elas está na temperatura – para amostra 11, $T = 25^\circ\text{C}$ e para a amostra 15, $T = 65^\circ\text{C}$ – era de se esperar que a amostra com maior temperatura obtivesse o maior valor de taxa de conversão de glicerol, porém entre essas duas amostras especificamente, isso não ocorreu. A amostra 11, com menor temperatura, teve taxa de conversão de 100% e a amostra 15, com temperatura maior, de $86,97 \pm 0,59\%$.

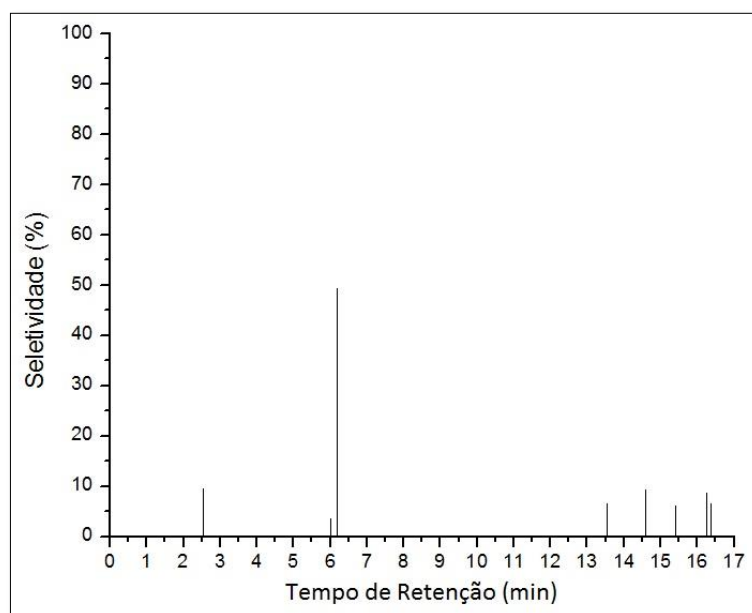
A seguir, Gráficos 05, 06 e 07, os quais apresentam a seletividade aos produtos de oxidação das amostras 01, 13 e 15, respectivamente.

Gráfico 05 – Seletividade aos produtos da amostra 01.

Fonte: autoria própria.

Gráfico 06 – Seletividade aos produtos da amostra 13.

Fonte: autoria própria.

Gráfico 07 – Seletividade aos produtos da amostra 15.

Fonte: autoria própria.

Pela análise dos gráficos acima, é possível perceber que as seletividades estão bem parecidas entre as amostras 13 e 15, e bem diferentes na amostra 01. Ao se olhar para o produto que aparece por volta dos 6,2min de tempo de retenção, percebem-se bons valores de seletividade nas amostras 13 e 15 ($64,9 \pm 0,29\%$ e $49,43 \pm 0,42\%$, respectivamente), sendo este produto o majoritário. Porém, para a amostra 01, tem-se dois produtos majoritários, um com tempo de retenção igual a 2,3min (seletividade de $27,54 \pm 0,73\%$) e outro com tempo de retenção igual a 14,7min (seletividade de $28,26 \pm 1,67\%$); nessa reação, o produto dos 6,2min aparece com seletividade de $10,57 \pm 1,36\%$ e todas as seletividades foram baixas.

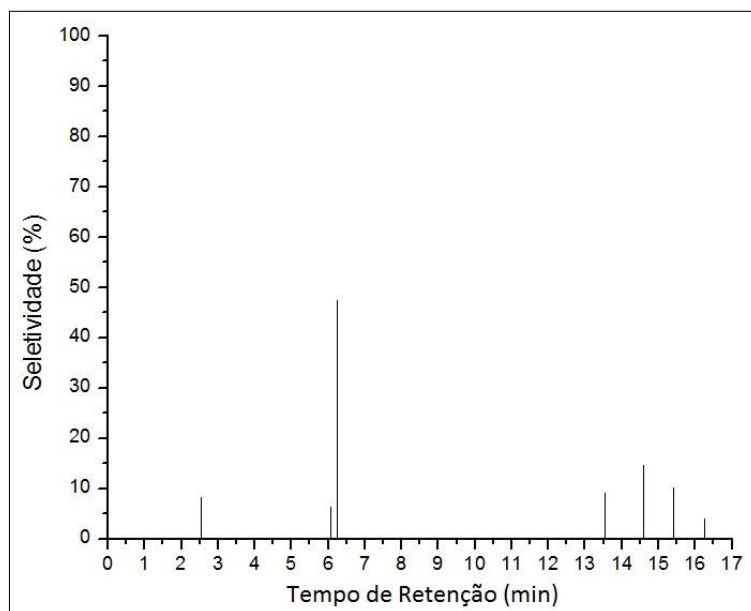
O valor de seletividade ao produto com 6,2min de tempo de retenção da amostra 13 pode ser considerado bom, devido às brandas condições reacionais deste sistema. E ao comparar os valores de seletividade a este produto nesta amostra com a amostra 15, é possível notar que quando a taxa de conversão do glicerol é mais alta, o valor de seletividade diminui, tendo em vista que quando se tem maior conversão, a quantidade de reações paralelas é maior. A amostra 13 com taxa de conversão de $68,31 \pm 0,36\%$ apresentou seletividade de $64,9 \pm 0,29\%$ ao produto majoritário, e a amostra 15 com taxa de conversão maior, de $86,97 \pm 0,59\%$, teve a seletividade de $49,43 \pm 0,42\%$ ao mesmo produto. Ou seja, neste caso, houve uma relação inversamente proporcional entre a taxa de conversão e a seletividade a um determinado produto.

Essa proporcionalidade inversa corrobora a explicação para os baixos valores de seletividade que foram encontrados nas amostras com 100% de taxa de conversão de glicerol.

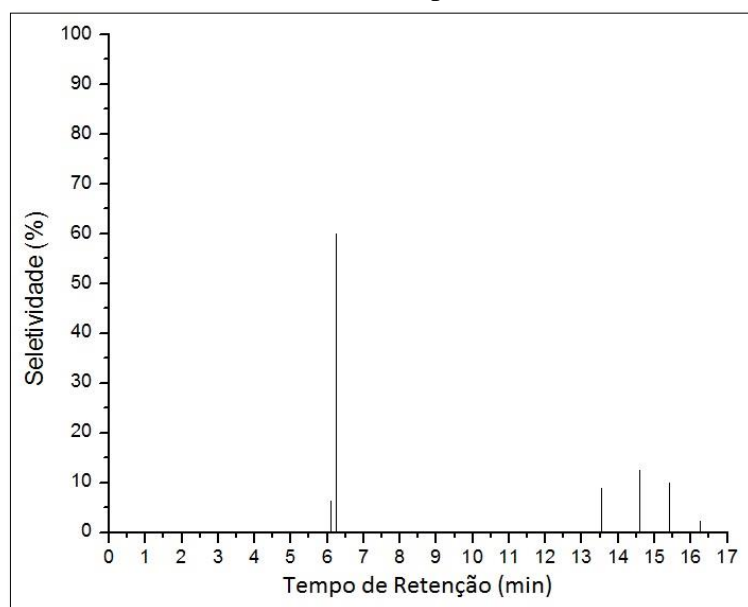
Entretanto, mantendo a comparação anterior, agora relacionando com a amostra 01, vê-se que essa relação inversamente proporcional entre a taxa de conversão e a seletividade já não é mais obedecida, pois nessa reação o valor de taxa de conversão de glicerol é mais baixo, logo a seletividade ao produto em questão deveria ser mais alta, e não é isso que ocorre, como já foi relatado. Ao invés do produto com o tempo de retenção de 6,2min ter sido o majoritário, foi um dos que tiveram a seletividade mais baixa.

Analizando as amostra 09 e 10, com as seguintes condições reacionais: $[Ag^+] = 0,1\text{mmol.L}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$ e $\text{pH} = 13$ para ambas; $[Gli] = 0,1\text{mmol.L}^{-1}$ para a de número 9; e $[Gli] = 10\text{mmol.L}^{-1}$ para a de número 10, tem-se, respectivamente, $44,42 \pm 0,44\%$ e $15,64 \pm 0,36\%$ de taxa de conversão de glicerol. Nota-se que o valor mais alto de taxa de conversão de glicerol na amostra 09 indica que a reação se deu de maneira mais eficaz do que na amostra 10. Tais resultados não se relacionam com os dados de ICP-OES dessas amostras (terceiro parágrafo da página 39). Era de se esperar que o percentual de consumo da amostra 09 fosse maior do que o da amostra 10, já que ele teve uma taxa de conversão de glicerol maior, porém não foi isso o que ocorreu. A amostra 10 teve o seu percentual de consumo dos Ag^+ tendendo a 100% enquanto que amostra 09 teve 92,82%. Ou seja, para a amostra 09 houve uma maior taxa de conversão de glicerol e menor percentual de consumo, enquanto que o oposto ocorreu com a amostra 10.

Fazendo uma análise dos gráficos de seletividade para as amostras 09 e 10, Gráficos 08 e 09, respectivamente, a seguir representados, percebe-se que a taxa de conversão do glicerol e a seletividade a um determinado produto apresentam também uma relação inversamente proporcional.

Gráfico 08 – Seletividade aos produtos da amostra 09.

Fonte: autoria própria.

Gráfico 09 – Seletividade aos produtos da amostra 10.

Fonte: autoria própria.

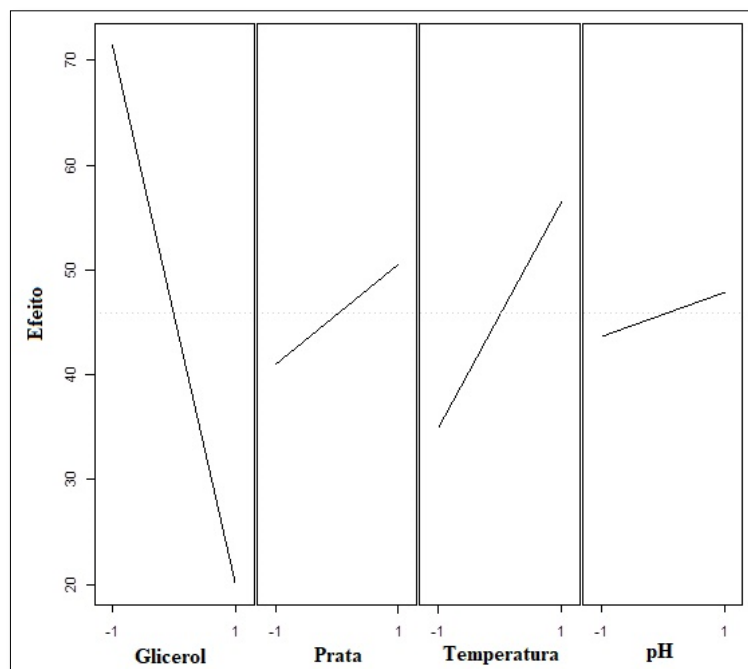
É possível notar que a amostra 09 com taxa de conversão de glicerol maior, apresentou uma seletividade ao produto com tempo de retenção 6,2min de $47,40 \pm 0,76\%$, e que a amostra 10 com taxa de conversão de menor, apresentou seletividade ao mesmo produto de $59,92 \pm 0,28\%$. Nota-se que, com a taxa de conversão sendo mais alta a seletividade é menor e quando a taxa de conversão é menor, a seletividade para o mesmo produto aumenta.

5.4. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Após o processamento dos resultados de CG, os valores de taxa de conversão do glicerol foram inseridos na planilha do software R, de modo que o programa pudesse fornecer como resultado as figuras e gráficos, que representam as magnitudes dos efeitos sobre a resposta do planejamento experimental, não apenas de cada um dos quatro fatores, mas também as superfícies de resposta do sistema.

A Figura 11 a seguir relaciona cada um dos fatores principais aos seus respectivos efeitos sobre a resposta, na qual são apresentadas quatro retas que mostram como a variação do ponto mínimo ao máximo de cada um dos fatores, separadamente, influenciam na taxa de conversão do glicerol (os valores de máximo e mínimo estão representados pelos seus respectivos códigos – ver Tabela 02).

Figura 11 – Efeito dos principais fatores sobre a taxa de conversão de glicerol.



Fonte: adaptada do software R.

Duas informações devem ser analisadas por meio da Figura 11: uma é o momento angular das retas, o qual indica a relação direta ou inversamente proporcional entre o fator em questão e a resposta. Se o momento angular da reta é positivo significa que a relação é diretamente proporcional, se é negativo é inversamente proporcional; a outra é o tamanho da variação no valor referente ao efeito (eixo Y), o qual está relacionado com a sensibilidade que a resposta tem frente à variação do fator. Ou seja, se a variação do efeito é grande, significa que maior é a influência desse fator sobre a resposta e mais sensível ela é a esse fator. Se a

variação do efeito for pequena, menor será a influência e, conseqüentemente, menos sensível a resposta será.

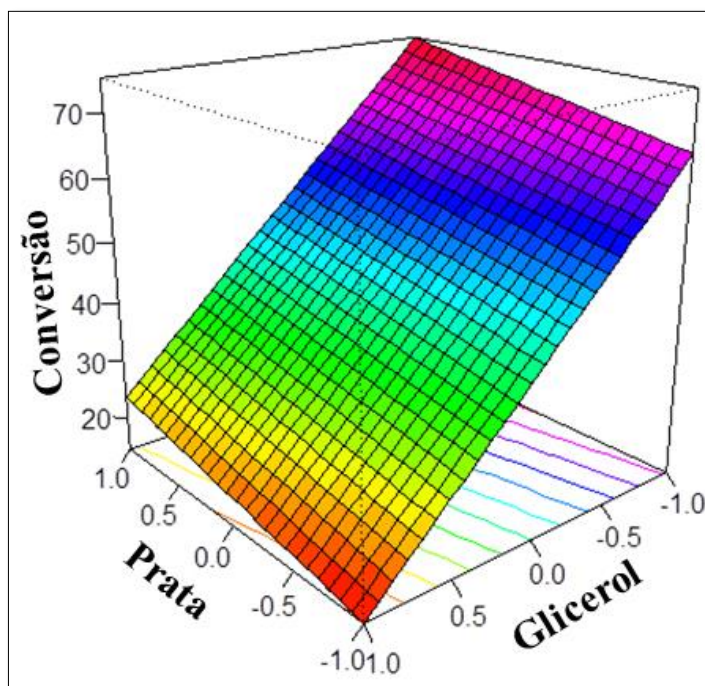
Portanto, percebe-se que dos quatro fatores principais o que mais tem influência sobre a resposta é o glicerol. Nota-se também que o momento angular da sua reta é negativo, indicando que altos valores de glicerol não favorecem a obtenção de melhores respostas. Ou seja, quando a $[Gli]$ é mínima ($0,1\text{mmol.L}^{-1}$, representado por -1), maiores são os valores de resposta, e quando ela é máxima (10mmol.L^{-1} , representado por +1), os valores são mais baixos. É possível concluir, mais uma vez, então que o próprio glicerol é inibidor do seu processo de oxidação e que para ter melhores valores de sua taxa de conversão é necessário que suas concentrações sejam baixas. Esse resultado fornecido pelo planejamento experimental corrobora o que já havia sido observado para as amostras que apresentaram taxa de conversão do glicerol de 100%, em que todas as três tinham $[Gli] = 0,1\text{mmol.L}^{-1}$.

Em seguida, é possível perceber que, depois do glicerol, os fatores principais que mais influenciam na resposta são, respectivamente, temperatura, prata e pH. Diferentemente do glicerol, esses três apresentam uma relação diretamente proporcional com a resposta. Como já era esperado, os maiores valores de resposta foram alcançados quando a reação ocorreu em temperatura mais elevada (65°C , representado como +1). Mesmo que a prata e o pH tenham apresentado os menores efeitos sobre a resposta, suas retas na Figura 11 mostram que quanto maiores eram os seus níveis, maiores foram os valores de taxa de conversão do glicerol.

A seguir, será apresentada uma sequência de gráficos de superfície de resposta, que representam os sinergismos entre dois fatores principais, e como essa interação influencia na taxa de conversão de glicerol. Para que estes gráficos possam ser gerados pelo software, os valores dos outros fatores principais (os que não aparecem nos gráficos) não são utilizados, de modo que é feita uma consideração de que esses fatores não têm influência sobre a resposta. Por exemplo, o gráfico de superfície de resposta para glicerol e prata, não leva em consideração a influência da temperatura e do pH sobre a resposta, considera apenas o efeito do sinergismo entre $[Gli]$ e $[Ag^{+}]$. Os valores dos dois fatores presentes em cada gráfico estarão representados de forma codificada.

O Gráfico 10 abaixo representa como a junção da variação da $[Gli]$ e da $[Ag^{+}]$ influencia na resposta.

Gráfico 10 – Superfície de resposta para glicerol e prata.



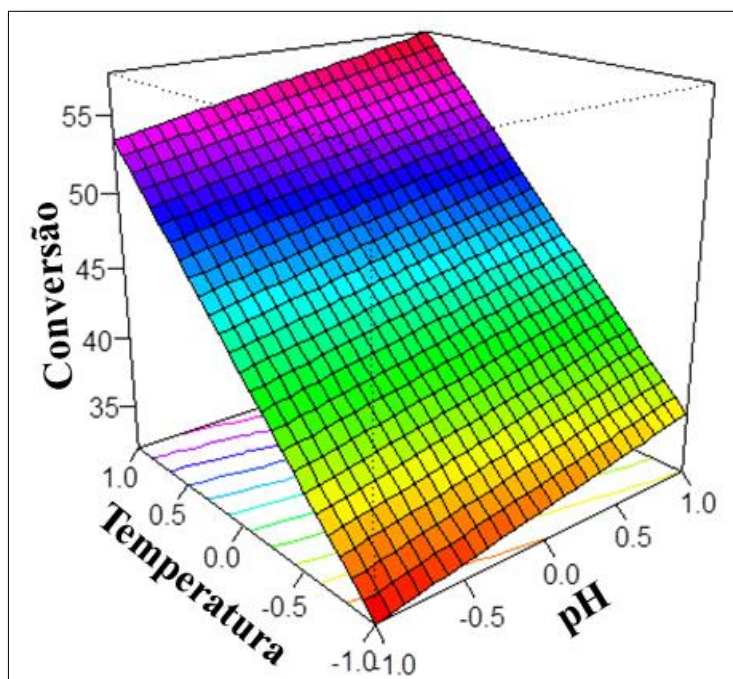
Fonte: adaptada do software R.

Observando atentamente aos eixos de glicerol e prata, percebe-se que quanto maior for a $[Ag^+]$ e menor for a $[Gli]$, maiores serão os valores da taxa de conversão do glicerol (representados no topo da superfície pelo tom rosa). Em contra partida, se o valor da $[Ag^+]$ for menor e se a $[Gli]$ aumentar, mais baixos serão os valores da resposta, mostrando mais uma vez a importância da presença dos Ag^+ como agente oxidante para o processo e que o glicerol é inibidor do próprio processo de oxidação quando sua concentração é elevada.

Ao se olhar o eixo da resposta (conversão), observa-se que a variação dos valores neste eixo é grande (do seu ponto mais baixo ao mais alto) e é possível concluir que a interação entre glicerol e prata é um sinergismo com grande influência sobre a resposta, tendo em vista que suas variações causam grande diferença sobre a taxa de conversão do glicerol.

Para a construção do Gráfico 11 a seguir, apenas os fatores temperatura e pH foram considerados.

Gráfico 11 – Superfície de resposta para temperatura e pH.



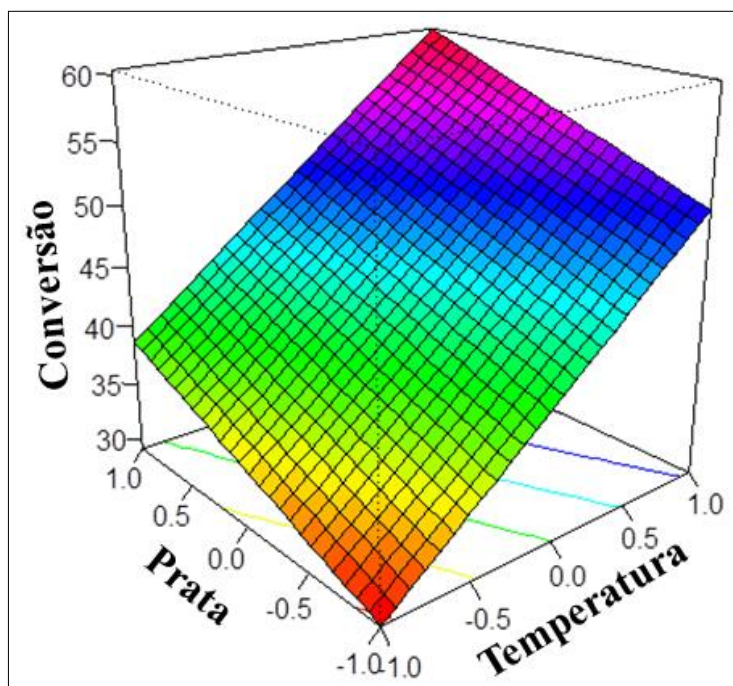
Fonte: adaptada do software R.

Percebe-se que há uma relação diretamente proporcional entre o sinergismo e a resposta. Quanto maior for a temperatura e o pH, maiores serão os valores de taxa de conversão, e quanto menor for o valor desses fatores, menores serão os valores da resposta.

Olhando para a o eixo da conversão, percebe-se que a variação nos valores não é grande, de modo que é possível concluir que esta interação entre temperatura e pH não é um sinergismo com grande influência, tendo em vista que suas variações não causam grande diferença sobre a resposta.

O Gráfico 12 abaixo representa o sinergismo entre a $[Ag^+]$ e temperatura.

Gráfico 12 – Superfície de resposta para prata e temperatura.



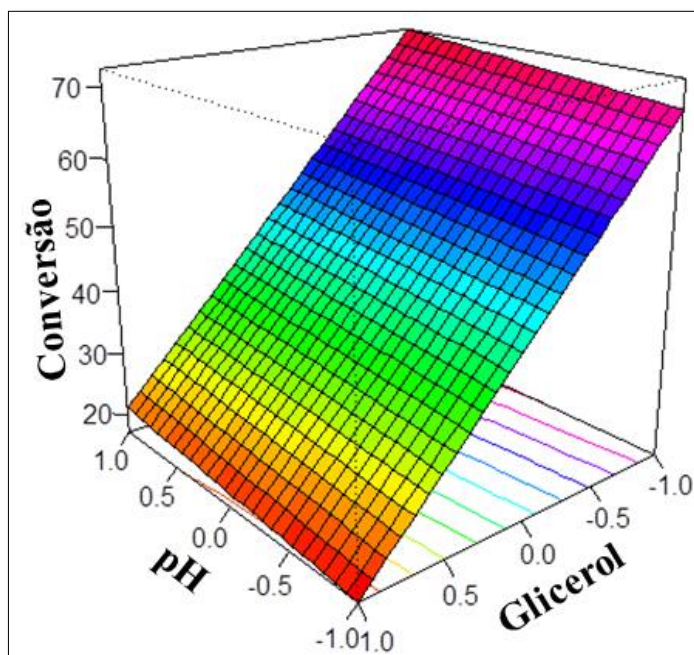
Fonte: adaptada do software R.

Nota-se que esta interação tem uma boa influência na taxa de conversão, ao se olhar para este eixo no gráfico. Percebe-se que o efeito desse sinergismo prata-temperatura sobre a resposta é maior do que o de temperatura-pH (Gráfico 11) e menor do que o de glicerol-prata (Gráfico 10).

Observa-se que, quanto maiores forem a $[Ag^+]$ e a temperatura, maiores serão os valores de taxa de conversão; e quanto menores forem esses fatores, menores serão também os valores da resposta.

O Gráfico 13 mostra a influência sobre a resposta do sinergismo presente entre o pH e a $[Gli]$.

Gráfico 13 – Superfície de resposta para pH e glicerol.

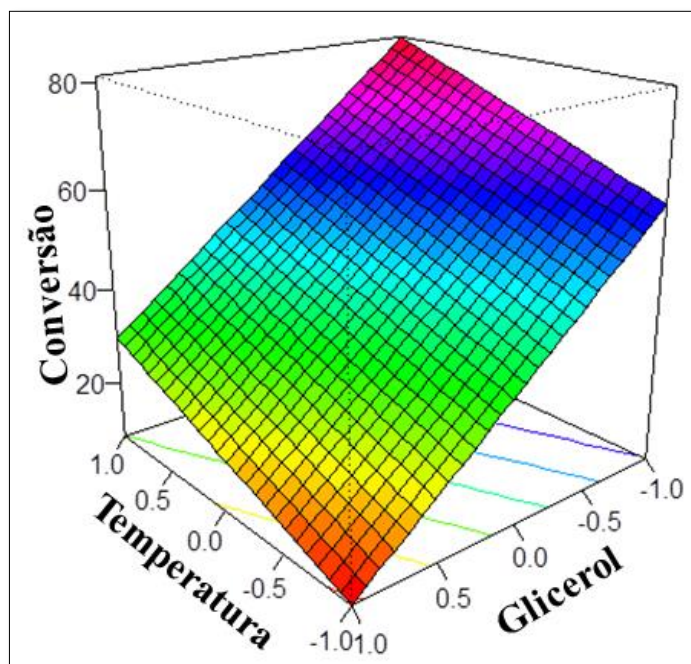


Fonte: adaptada do software R.

Observando o eixo da conversão percebe-se uma alta variação entre o valor mínimo e máximo, mostrando que a interação entre pH e glicerol tem uma grande influência sobre a taxa de conversão, sendo esta interação bem parecida com o efeito do sinergismo glicerol-prata já apresentado no Gráfico 10.

Nota-se que, quanto maior for o valor de pH e menor for a [Gli], maiores valores de taxa de conversão podem ser alcançados, enquanto que, se o pH for menor e a [Gli] for alta, os valores da resposta serão baixos. Este resultado já era de se esperar, tendo em vista que se trata de uma reação de oxidação de um álcool, em que a reação começa pela abstração do hidrogênio da hidroxila seguida da abstração de um hidrogênio do carbono alfa pela presença de um nucleófilo forte, que no caso são os OH^- . Portanto, quanto maior for o pH, maior será a concentração desses íons e a reação será mais intensificada; e se a quantidade inicial do reagente for baixa, impedindo assim a inibição do processo, altos valores de taxa de conversão do reagente serão alcançados.

A construção do Gráfico 14 traz a informação do efeito causado na resposta em função do sinergismo entre a temperatura e a [Gli].

Gráfico 14 – Superfície de resposta para temperatura e glicerol.

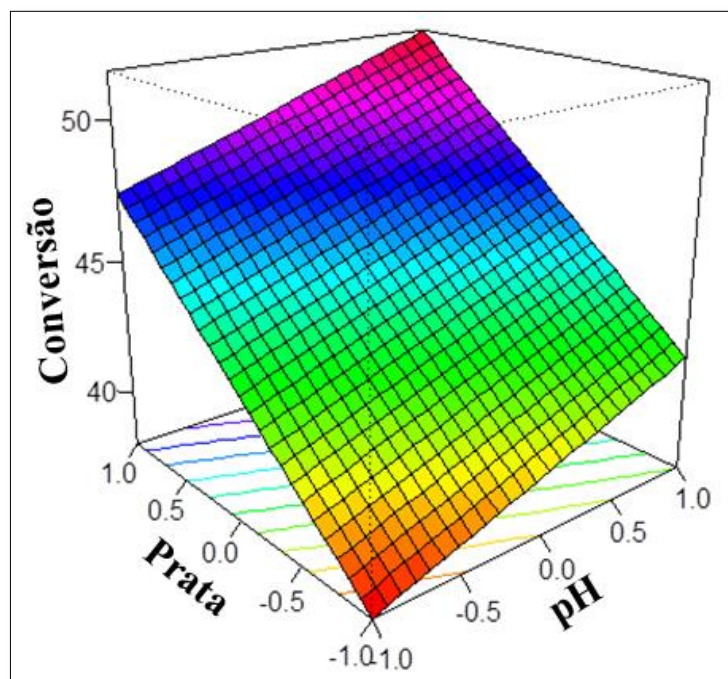
Fonte: adaptada do software R.

Pode-se perceber mais uma vez que quanto maior for a temperatura e menor for o valor da [Gli], maiores serão os valores de taxa de conversão, porém se a concentração do reagente for alta e a temperatura for baixa, esses valores de taxa de conversão deixam de ser altos e passam a ser muito baixos.

Com as informações contidas no eixo da resposta, observa-se que este sinergismo, entre todos os 6 a cada dois fatores, é o que tem maior efeito sobre a resposta e ao se olhar para este eixo, vê-se uma grande variação, comprovando o forte efeito que a interação temperatura-glicerol tem sobre a taxa de conversão desse triálcool.

O último gráfico de superfície de resposta gerado pelo software é o Gráfico 15 abaixo, ele representa o efeito causado na taxa de conversão do glicerol pelo sinergismo entre $[Ag^+]$ e o pH.

Gráfico 15 – Superfície de resposta para prata e pH.



Fonte: adaptada do software R.

Pelos valores contidos no eixo conversão nota-se que sua variação é pequena, se comparada às demais já apresentadas desde o Gráfico 10. Na verdade, a interação prata-pH é o sinergismo entre dois fatores com menor efeito sobre a resposta.

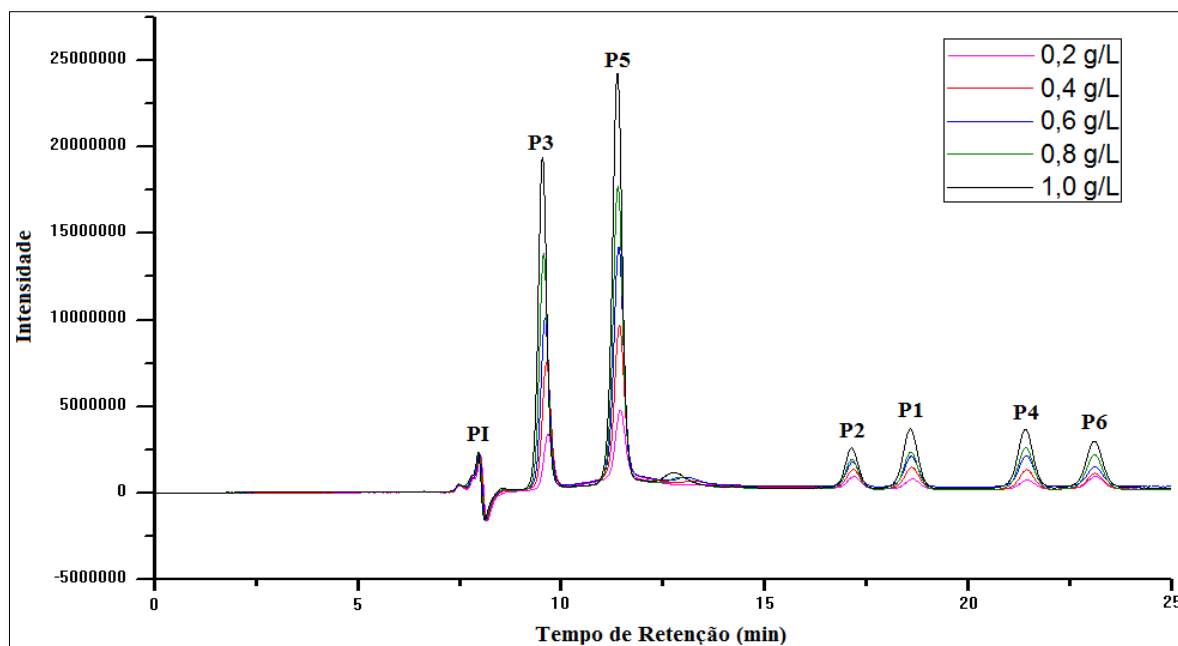
Pelo Gráfico 15, também é possível ver que com a diminuição do pH e da $[Ag^+]$, os valores da resposta são baixos, e que quando o pH está mais elevado e a $[Ag^+]$ também, a taxa de conversão do glicerol passa a ser um pouco maior.

Com a apresentação desses gráficos, nota-se que o sinergismo temperatura-glicerol é o fator binário de maior influencia sobre a resposta. Percebe-se também que a resposta é muito menos sensível ao sinergismo prata-pH. Tais resultados corroboram com o que já foi apresentado desde as análises de CG e de ICP-OES.

5.5.IDENTIFICAÇÃO POR CLAE

Foi possível realizar a calibração com as misturas que foram preparadas, bem como a identificação de três produtos da oxidação do glicerol, porém apenas um foi majoritário nas três amostras.

A seguir, no Gráfico 16, os cromatogramas das misturas contendo os seis padrões utilizados na calibração.

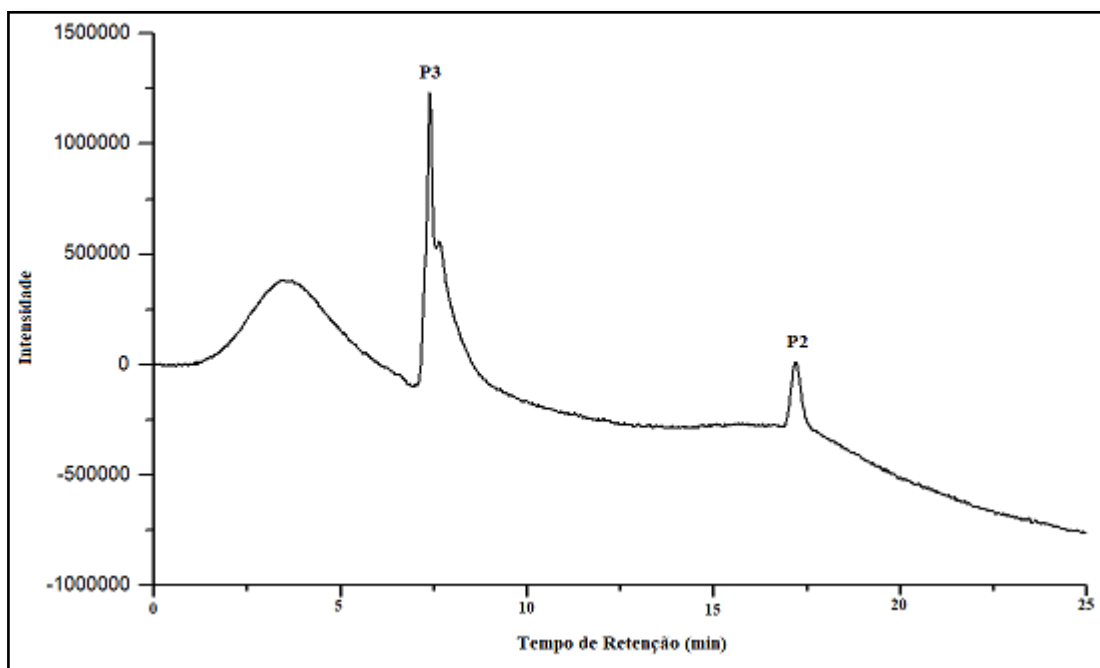
Gráfico 16 – Curva de calibração para CLAE.

Legenda: metanol como Padrão Interno (PI); ácido glicérico (P1), gliceraldeído (P2), ácido mesoxálico (P3), ácido glicólico (P4), ácido tartrônico (P5), e dihidroxiacetona (P6).

Fonte: autoria própria.

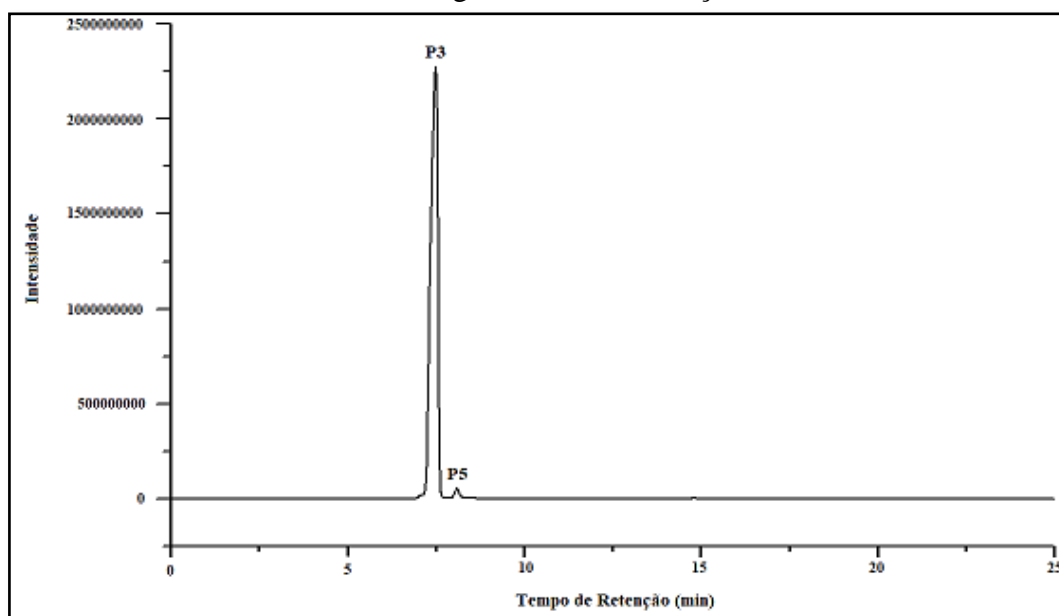
É possível observar que todos os seis produtos foram identificados pelo equipamento e que as intensidades dos picos são condizentes com a concentração de cada composto nas misturas. Nota-se também que, para cada uma das soluções usadas como padrões de análise, o tempo de retenção de cada composto permaneceu o mesmo, sem ter havido deslocamento de nenhum dos picos.

Após a curva de calibração ser estabelecida, as amostras A, B e C, apresentadas na Tabela 04, foram levadas à análise com a finalidade de identificar os produtos de oxidação catalítica do glicerol obtidos. Os Gráficos 17, 18 e 19 trazem os cromatogramas das amostras A, B e C, respectivamente.

Gráfico 17 – Cromatograma de identificação da amostra A.

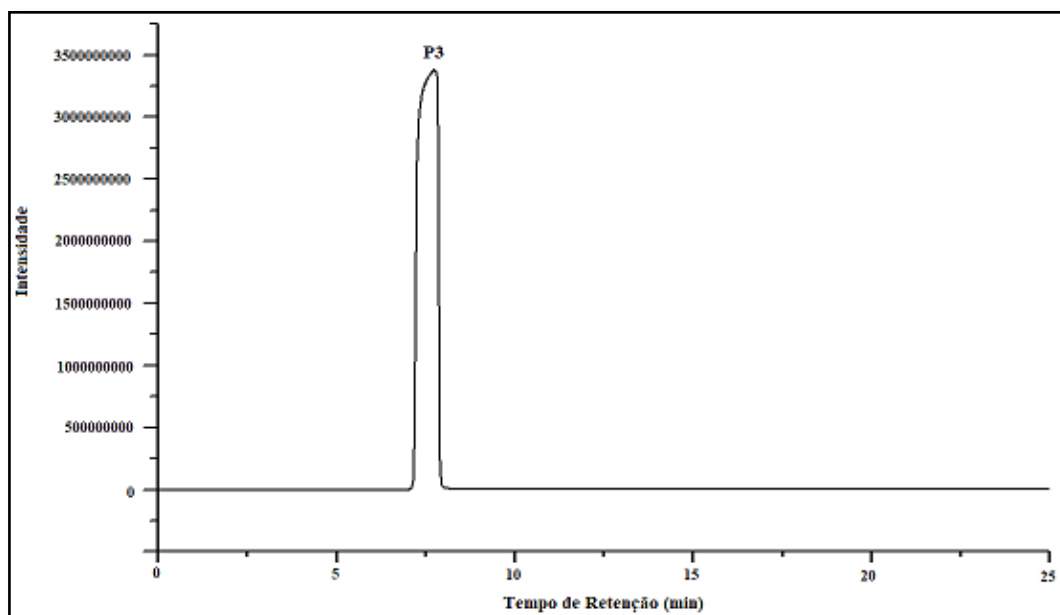
Legenda: gliceraldeído (P2) e ácido mesoxálico (P3).

Fonte: autoria própria.

Gráfico 18 – Cromatograma de identificação da amostra B.

Legenda: ácido mesoxálico (P3) e ácido tartrônico (P5).

Fonte: autoria própria.

Gráfico 19 – Cromatograma de identificação da amostra C.

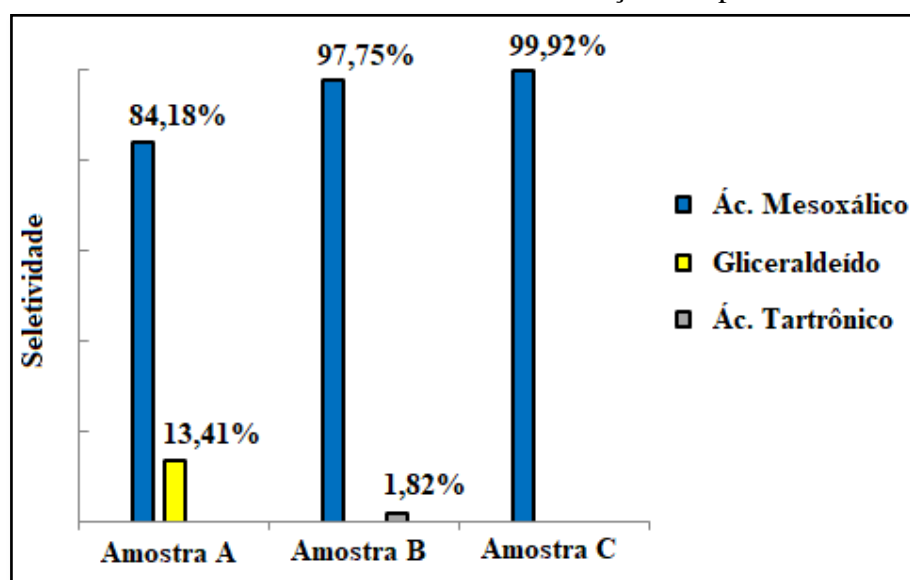
Legenda: ácido mesoxálico (P3).

Fonte: autoria própria.

Ao analisar os três gráficos acima, de maneira geral, percebe-se que três produtos puderam ser identificados. São eles: gliceraldeído (P2), ácido mesoxálico (P3) e ácido tartrônico (P5); porém, os três não aparecem nos três cromatogramas ao mesmo tempo. Nota-se que no Gráfico 17 apenas foram identificados o P3 e o P2, e que no Gráfico 18, além de P3, P5 também foi identificado. Entretanto, na amostra C, apenas o P3 foi identificado.

Ainda analisando esses três cromatogramas, pôde-se observar que a ordem de grandeza das intensidades dos picos foi condizente com a concentração inicial dos reagentes para essas amostras como mostra a Tabela 04. Para a amostra A, como havia uma quantidade menor de reagentes, a intensidade dos picos é da ordem de 10^6 . Já para as outras duas amostras a ordem de grandeza é de 10^9 , uma vez que estas apresentavam uma maior concentração inicial de ambos reagentes.

Percebe-se que independente da quantidade de matéria inicial dos reagentes, houve um produto majoritário nas três amostras: o ácido mesoxálico. E isso fica mais evidenciado quando se calcula a seletividade deste composto nestas amostras. O Gráfico 20 a seguir traz as seletividades de P2, P3 e P5 nas amostras A, B e C.

Gráfico 20 – Seletividades na identificação dos produtos.

Fonte: autoria própria.

É nítida a diferença entre as seletividades dos compostos, e percebe-se que o ácido mesoxálico foi o produto majoritário nas três amostras, apresentando valores muito altos de seletividade. Observa-se que ele apresentou nas amostras A, B e C, uma seletividade de 84,18%, 97,75% e 99,92%, respectivamente.

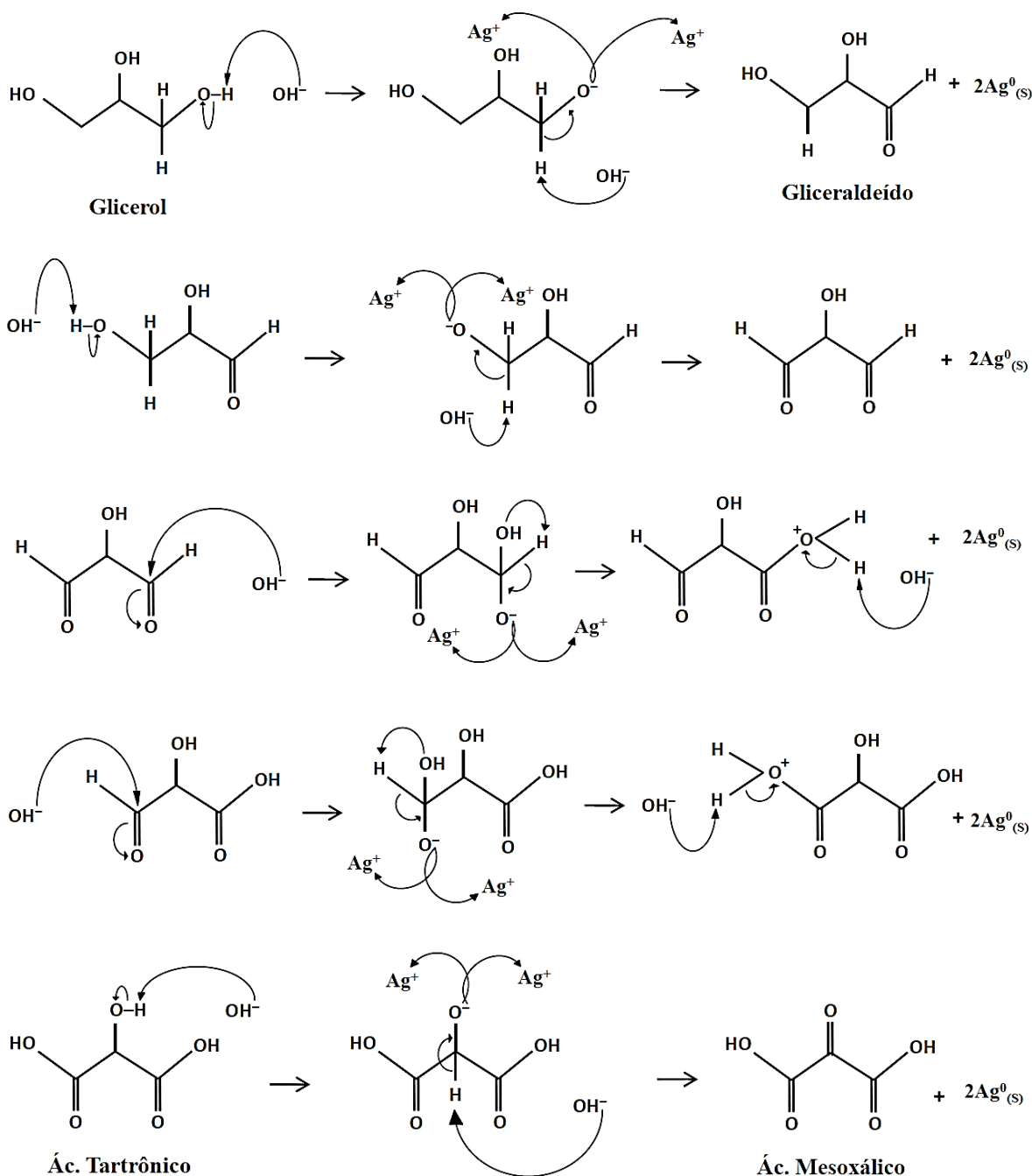
Como a temperatura adotada nessas reações foi a ambiente, já era de se esperar que as seletividades fossem altas, tendo em vista que altas temperaturas proporcionariam uma maior ocorrência de reações paralelas, diminuindo assim os valores de seletividade, como foi mostrado nos resultados de CG.

A diferença entre as amostras A e B estava na $[Ag^+]$, onde na A foi de 10mmol.L^{-1} e na B foi de 100mmol.L^{-1} . Conclui-se que o aumento da quantidade de matéria inicial do agente oxidante favoreceu a seletividade do ácido mesoxálico em aproximadamente 14%, porém diminuiu a seletividade do gliceraldeído, o qual nem apareceu no cromatograma da amostra B. Em contrapartida, houve o surgimento do ácido tartrônico na amostra B, o qual não apareceu nas demais amostras.

Comparando as amostras B e C, onde a diferença entre elas estava na $[Gli]$, a qual era de 10mmol.L^{-1} na amostra B e de 100mmol.L^{-1} na amostra C, vê-se que o aumento da concentração inicial do agente redutor favoreceu, mais não de maneira significativa, a formação do produto majoritário em aproximadamente 2%, porém desfavoreceu a obtenção do ácido tartrônico. Também não houve na aparição de mais nenhum composto identificável na amostra C, o que corrobora para a conclusão de que as condições reacionais desta amostra

([Gli] = 100mmol.L⁻¹, [Ag⁺] = 100mmol.L⁻¹, T = 25°C e pH = 13) favoreceu a formação do ácido mesoxálico.

A seguir, uma proposta de mecanismo reacional para a oxidação do glicerol à ácido mesoxálico em meio básico com redução de íons prata. Observa-se que, nessa proposta, a reação passa pelo gliceraldeído e pelo ácido tartrônico até o produto final que é o ácido mesoxálico. Por essa proposta identificam-se dez elétrons transferidos de uma molécula de glicerol para os íons prata, pois há a formação de dez equivalentes de prata metálica para um equivalente de glicerol.



6. CONCLUSÃO

Este estudo sobre a oxidação catalítica do glicerol alcançou os objetivos propostos apresentando resultados bastante promissores, principalmente em relação aos valores obtidos de taxa de conversão e seletividade. Por se tratar de um estudo exploratório, esses resultados podem servir como precursores para trabalhos futuros, tanto na área de catálise homogênea quanto para o estudo da estabilidade de nanopartículas.

Foi possível identificar três dos produtos de oxidação, porém apenas um foi majoritário, o ácido mesoxálico, e pela proposta de mecanismo reacional apresentada, percebe-se que é possível traçar um norteamento para a estequiometria dessa reação, tendo em vista que para oxidar uma molécula de glicerol à ácido mesoxálico foram necessários que dez íons prata sofressem redução à prata metálica.

Pelos indícios reacionais encontrados na amostra 04, a qual apresentou uma ótima estabilidade das possíveis nanopartículas mesmo sem haver a presença de outra espécie química para estabilizá-las, foi identificada a possibilidade de uma dupla função do glicerol na síntese de nanopartículas de prata, como estabilizante e como agente redutor, comprovando assim a sua grande versatilidade e a diversidade de aplicações nas quais ele pode ser usado. É válido dizer também que essa estabilidade das possíveis nanopartículas pode ter ocorrido pela presença dos produtos de oxidação. Que para comprovar isto estudos ainda precisam ser realizados.

Os resultados de ICP-OES foram esclarecedores, considerando que a análise pôde ser realizada com a maioria das amostras e que todas elas apresentaram alto valor de percentual de consumo dos íons prata. Conclui-se que esta metodologia experimental garantiu uma retirada significativa desses íons no meio. Tal informação é importante para a indústria, pois proporciona uma maior segurança na pureza dos produtos de oxidação. Como já foi discutido, as amostras que tinham pH igual a 12 ou 13 foram as que apresentaram maior percentual de consumo. Analogamente, as amostras com pH igual a 11 foram as que apresentaram menores valores de percentual de consumo.

Além disso, foi possível observar que três amostras obtiveram resultados excelentes na taxa de conversão do glicerol (100%), em contra partida essas amostras apresentaram baixos valores de seletividade aos produtos (todos abaixo de 35%). Buscando-se a melhor relação entre taxa de conversão e seletividade, as amostras com melhores resultados foram a 13 e 15, pois apresentaram valores muito bons para ambas as respostas. Na amostra 13, a taxa de conversão foi de $68,31 \pm 0,36\%$ e a seletividade foi de $64,9 \pm 0,29\%$ para o produto majoritário; já na amostra 15, a taxa de conversão foi de $86,97 \pm 0,59\%$ e a seletividade foi de

49,43±0,42% ao mesmo produto. Dessa forma, está constatado que é possível realizar a oxidação do glicerol utilizando baixas temperaturas por meio de uma rota experimental simples e ficou claro que na maioria das situações há uma relação inversamente proporcional entre a taxa de conversão e a seletividade.

Também pelos resultados obtidos da análise de CG, foi possível perceber que, como já era esperado, as amostras com temperatura mais elevada tiveram seus valores de taxa de conversão maiores. Contudo, vale ressaltar que, a temperatura adotada como máxima para esse estudo, é considerada baixa dentro do universo dos trabalhos publicados na área de catálise. Esse fato se configura como um benefício energético e econômico para as indústrias.

Por fim, o planejamento experimental comprovou o fato de alguns resultados apontarem a concentração inicial de glicerol, entre todos os fatores (sinérgico ou não), ter sido o fator de maior influência sobre a resposta, e para obter altos valores de taxa de conversão é necessário que haja uma baixa concentração do reagente. Pôde-se observar que a atuação do fator principal temperatura foi importante, pois foi ele que teve a segunda maior influência sobre a resposta de forma individual e estava presente no sinergismo entre dois fatores que obteve o maior efeito sobre a resposta: o sinergismo binário temperatura-glicerol.

Este trabalho está apenas no começo. Ainda existem muitas adaptações a serem realizadas na busca de resultados mais significativos.

REFERÊNCIAS

- ADIL, S. F.; et al. Nano silver-doped manganese oxide as catalyst for oxidation of benzyl alcohol and its derivatives: synthesis, characterisation, thermal study and evaluation of catalytic properties. **Oxidation Communications**: v. 36, n. 3, p. 778-791, Jan. 2013.
- BEIER, M. J.; HANSEN, T. W.; GRUNWALDT, J. Selective liquid-phase oxidation of alcohols catalyzed by a silver-based catalyst promoted by the presence of ceria. **Journal of catalysis**: v. 266, p. 320-330, Set. 2009.
- BELTRÁN-PRIETO, J. C.; KOLOMAZNÍK, K.; PECHA, J. **A Review of Catalytic Systems for Glycerol Oxidation: Alternatives for Waste Valorization**. Australian Journal of Chemistry: v. 66, p. 511-521, Mar. 2013.
- BELTRÁN-PRIETO, J. C.; et al. Development of an HPLC method for the determination of glycerol oxidation products. **Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies**: v. 36, p. 2758-2773, Jan. 2013.
- BRUICE, P. Y. **Química Orgânica**. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 4 ed., v. 2, 2006, p. 263-265.
- CHHEDA, J. N.; HUBER, G. W.; DUMESIC, J. A. Liquid-Phase Catalytic Processing of Biomass-Derived Oxygenated Hydrocarbons to Fuels and Chemicals. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 46, p. 7164-7183, Jul. 2007.
- CIOLA, R. **Fundamentos da cromatografia a líquido de alto desempenho: HPLC**. São Paulo: Edgard Blucher, 1998, p. 1-24.
- CIRIMINNA, R.; PAGLIARO, M. **One-Pot Homogeneous and Heterogeneous Oxidation of Glycerol to Ketomalonic Acid Mediated by TEMPO**: v. 345, p. 383-388, Mar. 2003.
- DIMITRATOS, N.; et al. Effect of the preparation method of supported Au nanoparticles in the liquid phase oxidation of glycerol. **Applied Catalysis A: General**, v. 514, p. 267-275, Mar. 2016.
- GLEAVES, J. T.; et al. Ethylene Oxidation on Silver Powder: A Tap Reactor Study. **Journal of Catalysis**: v. 121, p. 202-218, Jan. 1990.
- GONÇALVES, B. R. L.; PEREZ, L.; ÂNGELO, A. C. D. Glicerol: Uma Inovadora Fonte de Energia Proveniente da Produção de Biodiesel. **2nd International Workshop Advances in Cleaner Production**: May, 2009.
- HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de análise instrumental**. Porto Alegre: Bookman, 6 ed., 2009, p. 244-247.
- KAPOOR, S. Preparation, Characterization, and Surface Modification of Silver Particles. **Langmuir**, v. 14, n. 5, p. 1021-1025, Fev. 1998.

KATRYNIOK, B.; et al. Selective catalytic oxidation of glycerol: perspectives for high value chemicals. **Green Chemistry**, v. 13, p. 1960–1979, Jun. 2011.

KRUMGALZ, B. S. Mineral Solubility in Water at Various Temperatures, **Israel Oceanographic and Limnological Research Ltd.**, 1994.

LIND, H; et al. Glycerol enhances the antifungal activity of dairy propionibacteria. **International Journal of Microbiology**, v. 2010, Jan, 2011.

LIOTTA, L. F.; et al. Liquid phase selective oxidation of benzyl alcohol over Pd-Ag catalysts supported on pumice. **Catalysis Today**: v. 66, p. 271-276, Mar. 2001.

McMURRY, J. **Química Orgânica**, combo. São Paulo: Cengage Learning, 2011, p. 589-591.

MITSUDOME, T.; et al. Oxidant-Free Alcohol Dehydrogenation Using a Reusable Hydrotalcite-Supported Silver Nanoparticle Catalyst. **Angewandte Chemie International Edition**: v. 47, p. 138-141, Dec. 2007.

MONTEIRO, M. R.; et al. Glycerol from biodiesel production: Technological paths for sustainability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**: v. 88, p. 109-122, May, 2018.

MOTA, C. J. A.; PESTANA, C. F. M. Co-produtos da Produção de Biodiesel. **Revista Virtual de Química**: v. 3, n. 5, p. 416-425, Out. 2011.

MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. Gliceriquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção do biodiesel. **Química Nova**: v. 32, n. 3, p. 639-648, Mar. 2009.

NUNES, C. A.; GUERREIRO, M. C. Oxidação de glicerol sobre nanopartículas de ouro suportadas em carvão ativado: monitoramento quimiométrico da reação por ESI-MS e MIR. **Química Nova**: v. 36, n. 1, p. 74-78, Nov. 2012.

PAGLIARO, M.; ROSSI, M. **The future of glycerol**. Royal Society of Chemistry: 2 ed, cap. 1, 2010.

SEROV, A.; et al. Highly-active Pd–Cu electrocatalysts for oxidation of ubiquitous oxygenated fuels. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 191, p. 76–85, Aug. 2016.

SHARNINGHAUSEN, L. S.; et al. **Efficient selective and a tom economic catalytic conversion of glycerol to lactic acid**. Nature Communications. 5:5084, ncomms6084, Oct. 2014.

SIGMA-ALDRICH. Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/brazil.html>>. Acesso em: Set. 2017.

SILVA, Heloiza F. Oliveira da. Nanopartículas de prata conjugadas com hiclato de doxiciclina: síntese, caracterização e avaliação da atividade antimicrobiana contra Escherichia coli. 2015. 90f. Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2015.

SKOOG; et al. **Fundamentos de química analítica**. São Paulo: Cengage Learning, 2008, p. 670-671, 704-705, 875-879.

SÖHNEL, O.; NOVOTNY, P. *Densities of Aqueous Solutions of Inorganic Substances*, **Elsevier**, 1985.

VEEN, A. C. van; HINRICHSSEN, O.; MUHLER, M. Mechanistic Studies on the Oxidative Dehydrogenation of Methanol over Polycrystalline Silver Using the Temporal-Analysis-of-Products Approach. **Journal of Catalysis**: v. 210, p. 53-66, Aug. 2002.

VILLA, A.; et al. Glycerol Oxidation Using Gold-Containing Catalysts. **Accounts of chemical research**, v.48, p.1403–1412, Abr. 2015.

YAN, Y.; et al. Catalytic applications of alkali-functionalized carbon nanospheres and their supported Pd nanoparticles. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 184, p. 104–118, May, 2016.